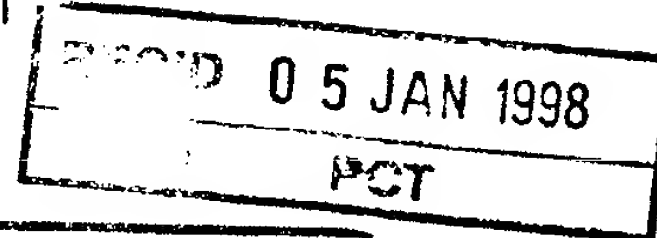




09/463312  
PLCH 97/00475

3

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
CONFÉDÉRATION SUISSE  
CONFEDERAZIONE SVIZZERA



PRIORITY DOCUMENT

### Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

### Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

### Attestazione

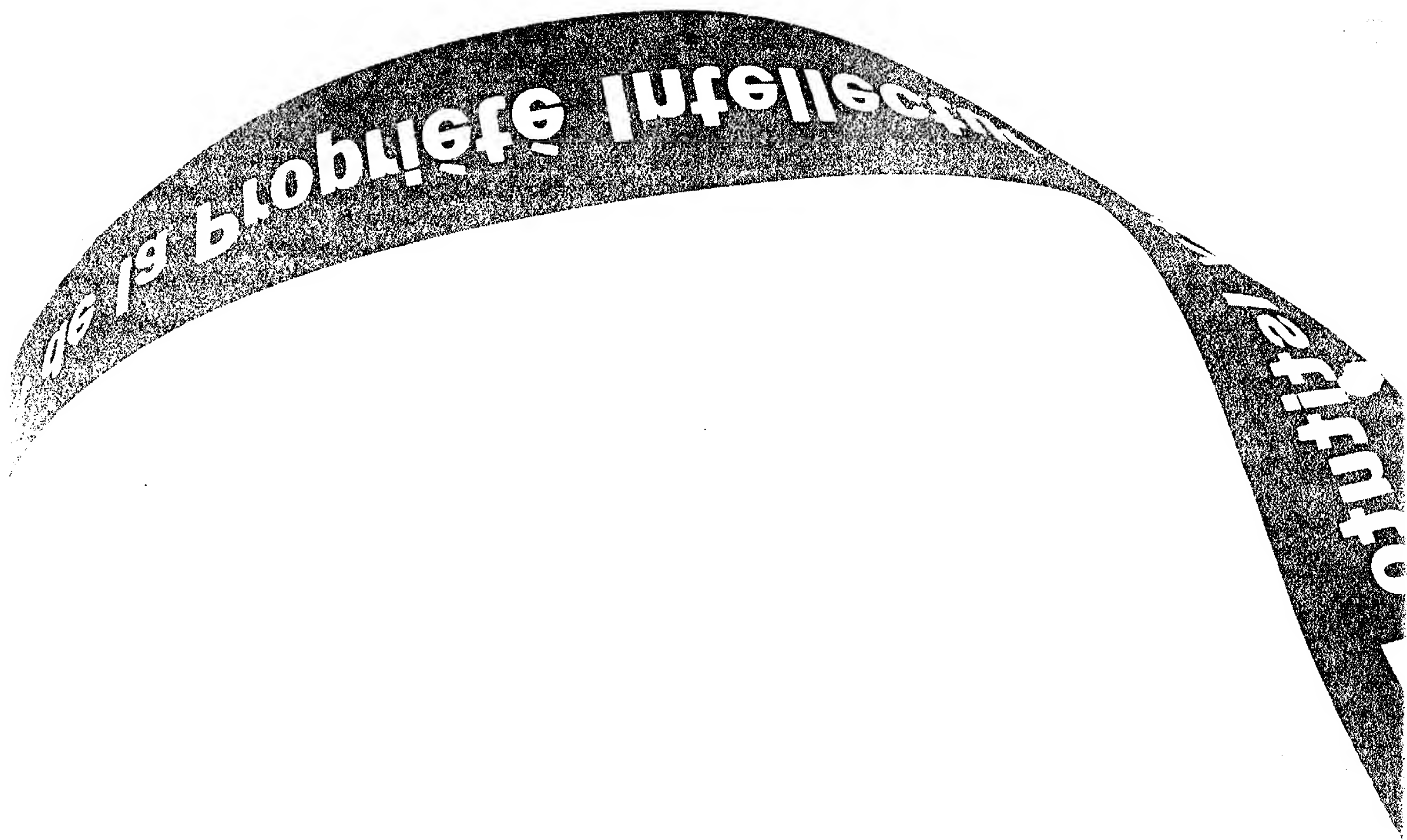
Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 19. Dez. 1997

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum  
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle  
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentgesuche  
Demandes de brevet  
Domande di brevetto

*U. Kohler*



Patentgesuch Nr. 1996 3141/96

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Leiters mit supraleitenden Kernen sowie ein solcher Leiter.

Patentbewerber:

Université de Genève, représentée par son Département de Physique de la Matière Condensée  
24, quai Ernest Ansermet  
1211 Genève 4

Vertreter:

Patentanwaltsbüro Eder AG  
Lindenhofstrasse 40  
4052 Basel

Anmeldedatum: 20.12.1996

Voraussichtliche Klassen: H01L

Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Leiters mit  
supraleitenden Kernen sowie ein solcher Leiter

---

5

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung  
eines elektrischen Leiters mit mindestens zwei supraleitenden  
Kernen.

10

Die Kerne werden häufig auch als Filamente bezeichnet.  
Ein Leiter mit mehreren Kernen bzw. Filamenten wird häufig  
als Vielkern- bzw. Multifilament-Leiter bezeichnet.

15

Die WO 96/28 853 A offenbart Verfahren zur Herstellung  
von elektrischen Leitern mit mehreren supraleitenden, aus  
keramischem Material bestehenden Kernen. Jeder Kern wird mit  
einem ihn im Querschnitt umschliessenden, inneren Mantel aus  
Silber oder einer Silberlegierung, mit einer den inneren  
Mantel umschliessenden Hülle aus mindestens einem der Metalle  
Kupfer, Aluminium, Nickel, Eisen, Magnesium, Titan,  
Zirkonium, Calcium, Zinn, Niob, Vanadium, Tantal, Hafnium und  
noch mit einem die Hülle umschliessenden, äusseren Mantel aus  
Silber oder einer Silberlegierung versehen. Dann wird ein

20

25

Bündel mit derartigen Mänteln und Hüllen versehener Kerne in  
einem aus Silber oder einer Silberlegierung bestehenden Rohr  
angeordnet, zusammen mit diesem durch plastischer Verformen  
verlängert sowie zu einem Band umgeformt und mindestens einer  
Wärmebehandlung in sauerstoffhaltiger Umgebung unterzogen.

30

Bei der letzteren findet ein Gas- insbesondere  
Sauerstoffaustausch zwischen den Kernen und der Umgebung  
statt. Dabei wird das keramische Material der Kerne in eine  
supraleitende Phase, z.B. die Phase Bi(2223), umgewandelt.  
Ferner sollen die ursprünglich metallischen Hüllen bei der

Wärmebehandlung oxidiert werden, um die Kerne beim fertigen Leiter gegeneinander elektrisch zu isolieren.

5        Versuche mit Hüllen aus Nickel haben jedoch gezeigt, dass  
die Hüllen bei der Wärmebehandlung beschädigt werden, so dass  
sich teilweise grosse Lücken in den Hüllen ergeben. Dies hat  
zur Folge, dass die verschiedenen Kerne nur unzulänglich  
gegeneinander elektrisch isoliert werden. Ferner haben die  
Nickel-Hüllen bei der Wärmebehandlung einen ungünstigen  
10      Einfluss auf die supraleitenden Kerne, wobei insbesondere  
deren kritische Temperatur bzw. Sprungtemperatur um ungefähr  
5° C verkleinert wird. Die Beschädigungen der isolierenden  
Hüllen und der Kerne werden wahrscheinlich durch chemische  
Reaktionen verursacht, die unter Mitwirkung von durch die  
15      Mäntel und Hüllen diffundierendem Gas, insbesondere  
Sauerstoff, zwischen den Materialien der Kerne und Hüllen  
stattfinden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein  
20      Verfahren zu schaffen, das Nachteile der bekannten Verfahren  
behebt, wobei insbesondere vermieden werden soll, dass die  
zur Bildung einer elektrischen Isolation bestimmten Hüllen  
die Supraleitungseigenschaften der Kerne verschlechtert und  
nur eine unzulängliche elektrische Isolation ergibt.

25

Diese Aufgabe wird gemäss der Erfindung durch ein  
Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Die Erfindung betrifft ferner einen elektrischen Leiter,  
30      der gemäss der Erfindung die Merkmale des Anspruchs 10  
aufweist.

Vorteilhafte Weiterbildungen des Erfindungsgegenstands  
gehen aus den abhängigen Ansprüchen hervor.

35

Die Kerne werden vorzugsweise aus einem Anfangs-Kernmaterial bzw. Kernbildungsmaterial gebildet, das ein keramisches Material aufweist und/oder mindestens bis zur Fertigstellung des Leiters in ein keramisches Material umgewandelt wird, so dass die Kerne des fertigen Leiters vorzugsweise im wesentlichen aus keramischem Material bestehen. Jeder Kern kann zum Beispiel Oxide von Wismuth, Strontium, Calcium und Kupfer aufweisen, die beim fertigen Leiter mindestens zum grössten Teil aus einer supraleitenden, texturierten Phase bestehen. Diese kann näherungsweise durch die Formel  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  dargestellt werden, kann jedoch auch noch ein wenig Bleioxid und/oder Magnesiumoxid und/oder Titanoxid enthalten und wird häufig kurz mit Bi(2223) bezeichnet. Die Kerne können stattdessen die supraleitende Phase  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8-x}$  aufweisen, die kurz mit Bi(2212) bezeichnet wird. Die Kerne können ferner Oxide von Yttrium oder seltenen Erden, Barium und Kupfer - zum Beispiel eine der supraleitenden Phasen Y(123) oder Y(124) - oder Oxide von Thallium, Barium, Calcium und Kupfer - bzw. die supraleitende Phase (Tl(1223) oder Oxide von Quecksilber, Barium, Calcium und Kupfer aufweisen.

Gemäss der Erfindung ist jeder Kern im Querschnitt von mindestens einem Mantel und von einer Hülle umschlossen. Man kann beispielsweise einen zwischen dem Kern und der Hülle angeordneten Mantel und zum Beispiel zusätzlich zu diesem inneren Mantel noch einen die Hülle umschliessenden, äusseren Mantel oder eventuell nur einen die Hülle umschliessenden Mantel vorsehen.

Jeder einen einzelnen Kern umschliessende Mantel weist ein metallisches Material auf und ist im wesentlichen elektrisch leitend. Jede Hülle weist mindestens ein Metalloxid auf und ist mindestens einigermaßen elektrisch

isolierend oder soll mindestens einen deutlich grösseren spezifischen elektrischen Widerstand haben als die Mäntel.

Die zur Bildung des Leiters dienenden, mit Mänteln und Hüllen versehenen Kerne werden beispielsweise mittels eines sie umschliessenden Rohrs oder Bündel-Mantels zu einem Bündel verbunden und gemäss der Erfindung gemeinsam durch Umformen verlängert. Das Umformen erfolgt vorzugsweise in mehreren Schritten. Gemäss der Erfindung wurden die Kerne, Mäntel und Hüllen gemeinsam - d.h. beispielsweise nachdem sie mittels eines Rohrs bzw. Bündel-Mantels zu einem Bündel verbunden wurden - mindestens einer Wärmebehandlung in sauerstoffhaltiger Umgebung unterzogen. Diese bzw. mindestens eine Wärmebehandlung dient als Reaktionsglühung, um aus dem vorher vorhandenen Anfangs-Kernmaterial bzw. Kernbildungsmaterial durch eine chemische Reaktion ein End-Kernmaterial mit der gewünschten, keramischen, supraleitenden Phase zu bilden.

Gemäss der Erfindung werden die Hüllen aus einem Hüllenmaterial gebildet, das bereits vor der Wärmebehandlung mindestens ein Metalloxid aufweist. Falls die mit Mänteln und Hüllen versehenen, zu einem Bündel verbundenen Kerne mehreren Wärmebehandlungen unterzogen werden, soll das Hüllenmaterial vorzugsweise bereits vor der ersten dieser Wärmebehandlungen und also insbesondere auch vor der bzw. jeder zur Bildung der supraleitenden Phase dienenden Wärmebehandlung - d.h. Reaktionsglühung - und nämlich vorzugsweise auch vor dem Verbinden der Kerne zu einem Bündel und vor dem Umformen der zu einem Bündel verbundenen Kerne ein Metalloxid aufweisen.

Dadurch, dass das Hüllenmaterial bereits vor der genannten Wärmebehandlung mindestens ein Metalloxid aufweist, wird ermöglicht, das bzw. jedes in der Hülle enthaltende Metalloxid derart auszuwählen, dass es bei der bzw. jeder

Wärmebehandlung nicht mit dem Kernmaterial reagiert und dass die Hüllen selbst durch die Wärmebehandlung(en) auch nicht beschädigt werden.

5 Die Mäntel und Hüllen sollen durchlässig für Sauerstoff sein. Die Mäntel werden vorzugsweise aus einem Mantelmaterial gebildet, das mindestens zum grössten Teil metallisch ist und mindestens zum grössten Teil bis zur Fertigstellung des Leiters metallisch sowie elektrisch leitend bleibt, d.h.  
10 nicht oxidiert wird. Das Mantelmaterial kann beispielsweise ursprünglich aus reinem Silber oder aus einer Silberlegierung bestehen, die zum Beispiel zusätzlich zu Silber noch mindestens eines der Metalle Gold, Kupfer, Magnesium, Titan oder Aluminium enthält. Während das in den Mänteln enthaltene  
15 Silber und das allenfalls ebenfalls in diesen enthaltene Gold bei der oder den Wärmebehandlung(en) metallisch und elektrisch leitend bleibt bzw. bleiben, wird allenfalls in den Mänteln enthaltendes Kupfer, Magnesium, Titan und/oder Aluminium bei der bzw. den Wärmebehandlung(en) mindestens zu  
20 einem grossen Teil oxidiert. Die Mäntel der fertigen Leiter bestehen dann aus einem Komposit mit einer metallischen Matrix und in dieser verteilten Oxidinseln oder -teilchen. Falls jeder Kern sowohl von einem inneren als auch von einem äusseren Mantel umschlossen ist, können die beiden Mäntel aus  
25 gleichen oder verschiedenen Materialien bestehen. Ferner kann mindestens ein einen einzelnen Kern umschliessender Mantel eventuell zwei oder mehr Schichten aufweisen, die aus verschiedenen Materialien bestehen.

30 Bei einer vorteilhaften Weiterbildung des Verfahrens ist das bzw. jedes im Hüllenmaterial enthaltene Metalloxid binär, ternär, quaternär oder quinär. Das Hüllenmaterial enthält als Metalloxid vorzugsweise ein Titanat und/oder Zirkonat und/oder Hafniat und/oder Magnesiumoxid und/oder  
35 Zirkoniumoxid und/oder Hafniumoxid und/oder Wismuthoxid



und/oder Thalliumoxid und/oder Yttriumoxid. Das Hüllenmaterial kann als Metalloxid zum Beispiel Bariumzirkonat -  $\text{BaZrO}_3$  - und/oder Bariumtitanat -  $\text{BaTiO}_3$  - und/oder das Zirkoniumoxid  $\text{ZrO}_2$  enthalten.

5

Das Hüllenmaterial kann als Metalloxide ferner gleiche oder ähnliche keramische Materialien, d.h. Oxidgemische, enthalten, wie sie auch für die Bildung von supraleitenden Phasen - zum Beispiel die Phasen  $\text{Bi}(2212)$ ,  $\text{Bi}(2223)$ ,  $\text{Tl}(1223)$ ,  $\text{Tl}(2223)$ ,  $\text{Y}(123)$ ,  $\text{Y}(124)$  - verwendet werden. Die Auswahl sowie die Zusammensetzung des Hüllenmaterials muss dann jedoch derart auf das Kernmaterial und die für den Betrieb bzw. die Verwendung des Leiters vorgesehene Betriebs- bzw. Verwendungstemperatur abgestimmt werden, dass die kritische Temperatur bzw. Sprungtemperatur des in der Hülle enthaltenen, keramischen Materials kleiner ist als die kritische Temperatur des Kernmaterials und kleiner als die Betriebs- bzw. Verwendungstemperatur des Leiters ist. Nötigenfalls kann man dem in der Hülle enthaltenen, keramischen Material einen kleinen Anteil eines Zusatzmaterials beifügen, das die kritische Temperatur senkt. Das Hüllenmaterial kann dann beispielsweise noch einen kleinen Anteil von mindestens einem Oxid von mindestens einer seltenen Erde und/oder von mindestens einem der Elemente Eisen, Nickel, Kobalt enthalten. Wenn ein solcher Leiter dann auf die vorgesehene Betriebs- oder Verwendungstemperatur abgekühlt wird, und die Kerne supraleitend werden, bleiben die Hüllen dann wie bei Raumtemperatur elektrisch isolierend.

Das Hüllenmaterial kann zusätzlich zu mindestens einem Metalloxid noch ein metallisches Material aufweisen, das vorzugsweise Silber enthält und zum Beispiel aus reinem Silber oder einer Silberlegierung besteht. Das Hüllenmaterial kann zum Beispiel ursprünglich - d.h. vor der bzw. jeder Wärmebehandlung - zusätzlich zu Silber oder eventuell

anstelle von diesem noch mindestens eines der Metalle Gold, Kupfer, Magnesium, Titan oder Aluminium enthalten. Wenn das zur Bildung der Hüllen bereitgestellte Hüllenmaterial Silber und/oder Gold enthält, wird dieses bei der Wärmebehandlung bzw. den Wärmebehandlungen nicht oxidiert und ist auch beim fertigen Leiter noch elektrisch leitend. Dagegen wird allenfalls im Hüllenmaterial enthaltenes Kupfer, Magnesium, Titan und/oder Aluminium bei der Wärmebehandlung bzw. den Wärmebehandlungen in sauerstoffhaltiger Umgebung mindestens zu einem grossen Teil oxidiert und bildet dann in den Hüllen Oxidinseln und/oder -teilchen. Der Anteil des metallischen Materials und insbesondere des Silbers und/oder Goldes am gesamten Hüllenmaterial soll so bemessen werden, dass das beim fertigen Leiter immer noch metallische und elektrisch leitende Material keine oder mindestens fast keine sich von der Innenfläche einer Hülle durchgehend und unterbruchslos zu deren Aussenfläche erstreckende, elektrisch leitende Verbindungen bildet. Der Anteil des allenfalls zur Bildung des Hüllenmaterials verwendeten Silbers und/oder Goldes und vorzugsweise des ganzen metallischen Materials an dem aus dem metallischen Material und dem bzw. jedem Metalloxid gebildeten Gemisch beträgt vorzugsweise höchstens 60 Gew.%, besser höchstens 30 Gew.% und zum Beispiel ungefähr 10 Gew.% oder noch weniger.

Das bzw. jedes in den Hüllen enthaltene Metalloxid ist bei der Bildung der Hüllen, d.h. vor dem gemeinsamen Umformen der mit Mänteln und Hüllen versehenen Kerne, vorzugsweise teilchenförmig. Die Teilchen des bzw. jedes teilchenförmigen Metalloxids des Hüllenmaterials haben Teilchengrössen, die vorzugsweise höchstens 2  $\mu\text{m}$  und zum Beispiel ungefähr 0,5  $\mu\text{m}$  oder noch weniger betragen.

Das metallische Material kann bei der Bildung des Hüllenmaterials derart mit dem bzw. jedem Metalloxid

vermischt werden, dass ein möglichst homogenes Gemisch entsteht. Das metallische Material kann beispielsweise bei der Bildung des Hüllenmaterials als teilchenförmiges metallisches Material mit dem bzw. jedem teilchenförmigen Metalloxid vermischt werden. Die Teilchengrössen der metallischen Teilchen betragen vorzugsweise höchstens 5  $\mu\text{m}$  und zum Beispiel ungefähr 1  $\mu\text{m}$  bis 3  $\mu\text{m}$  oder noch weniger.

Die beim fertigen Leiter mindestens zu einem grossen Teil oder eventuell ausschliesslich aus mindestens einem Metalloxid bestehenden Hüllen sind mindestens einigermaßen elektrisch isolierend. Der spezifische elektrische Widerstand der Hüllen soll vorzugsweise mindestens 10-mal, besser mindestens 100-mal und zum Beispiel mindestens 1000-mal grösser sein als derjenige der einzelnen Kernen zugeordneten und beispielsweise von den Hüllen umhüllten Mäntel. Ferner ist der elektrische Widerstand jeder Hülle in einer quer und ungefähr rechtwinklig zu ihrer Längsrichtung und der Längsrichtung des von ihr umschlossenen Kerns verlaufenden Richtung zweckmässigerweise mindestens 10-mal, vorzugsweise mindestens 100-mal und noch besser mindestens 1000-mal grösser als der in der gleichen Richtung gemessene Widerstand eines dem betreffenden Kern zugeordneten und beispielsweise von einer Hülle umschlossenen Mantels.

Wenn jeder Kern des fertigen Leiters von einem Mantel umschlossen ist, der zwischen dem Kern und der Hülle angeordnet ist sowie unmittelbar am Kern anliegt, überbrückt dieser Mantel einen allfälligen Unterbruch des von ihm umschlossenen Kerns in der Längsrichtung mit kleinen Längswiderstand.

Dagegen werden die verschiedenen Kerne des fertigen Leiters durch die Hüllen gegeneinander mehr oder weniger vollkommen elektrisch isoliert. Ein erfindungsgemässer Leiter

kann beispielsweise zur Bildung einer Wicklung eines Transformators oder einer sonstigen Vorrichtung verwendet werden. Wenn ein Wechselstrom durch einen erfindungsgemässen Leiter geleitet wird, können daher keine oder höchstens  
5 schwache durch mehrere verschiedene Kerne verlaufende Strom-Wirbel bzw. Strom-Schleifen entstehen. Dementsprechend können Verluste von elektrischer Energie infolge von Wirbelströmen stark reduziert oder sogar nahezu vollständig vermieden werden.

10

Der Erfindungsgegenstand und weitere Vorteile von diesem werden nun anhand in der Zeichnung dargestellter Ausführungsbeispiele erläutert. In der Zeichnung zeigt

15

die Fig. 1 einen Querschnitt durch ein schräg angeordnetes, zylindrisches, stabförmiges Werkstück das zur Bildung eines Kerns und diesen umhüllender Teile eines Leiters dient,

20

die Fig. 2 einen Querschnitt durch ein schräg angeordnetes, aus dem in der Fig. 1 ersichtliches Werkstück durch Umformen gebildetes, im Querschnitt sechseckförmiges Werkstück,

25

die Fig. 3 einen Querschnitt eines Ausgangs-Leiters mit einem Bündel gemäss der Fig. 2 ausgebildeter Werkstücke,

30

die Fig. 4 eine schematische Endansicht von einem Teil des durch Umformen aus dem in der Fig. 4 ersichtlichen Ausgangs-Leiters gebildeten Leiters und

die Fig. 5 eine schematische Endansicht von einem Teil eines andern Leiters.

Zur Herstellung eines beispielsweise bandförmigen Leiters mit mehreren supraleitenden, zum Beispiel die Phase Bi(2223) aufweisenden Kernen werden als Ausgangsstoffe Oxide und Carbonate der Metalle Wismuth, Blei, Strontium, Calcium und Kupfer bereitgestellt. Man kann zum Beispiel die folgenden Oxide sowie Carbonate verwenden:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CuO}$ . Es sei jedoch angemerkt, dass auch andere Oxide und Carbonate oder Vorläufer-Stoffe von solchen benutzt werden können.

10

Die Oxide und Carbonate werden durch Ausfällen und/oder Mahlen zu einem feinkörnigen Pulver verarbeitet und miteinander gemischt, so dass ein Pulvergemisch entsteht, das als teilchenförmiges Kernbildungsmaterial dient. Die Mengenverhältnisse der verschiedenen Oxide und Carbonate werden beim Mischen derart festgelegt, dass das Kernbildungsmaterial die Metallatome zum Beispiel in der Zusammensetzung  $\text{Bi}_{1,72}\text{Pb}_{0,34}\text{Sr}_{1,83}\text{Ca}_{1,97}\text{Cu}_{3,13}$  enthält.

20

Das teilchenförmige, ursprünglich elektrisch nicht leitende Anfangs-Kernmaterial bzw. Kernbildungsmaterial wird mindestens einmal und beispielsweise mehrmals während mehrerer Stunden bei einer Temperatur von ungefähr  $800^\circ \text{C}$  in einer Luft enthaltenden Umgebung calciniert. Beim Calcinieren wird eventuell bereits ein Teil des teilchenförmigen Gemischs durch eine Reaktion in die kristalline Phase Bi(2212) umgewandelt. Das calcinierte Kernbildungsmaterial wird gemahlen.

30

Danach stellt man für jeden zu bildenden Kern des Leiters ein in der Fig. 2 ersichtliches stabförmiges Werkstück 1 her. Dieses hat einen aus einem hohlzylindrischen Rohr gebildeten, inneren Ausgangs-Mantel 4. Dieser umschliesst im Querschnitt einen aus teilchenförmigem Anfangs-Kernmaterial bzw. Kernbildungsmaterial bestehenden Ausgangs-Kern 3. Der

35

Innenraum des inneren Ausgangs-Mantels 5 ist an beiden Enden verschlossen, so dass das teilchenförmige Kernbildungsmaterial nicht herausfällt und weder Wasser noch Kohlendioxid aus der Umgebungsluft aufnehmen kann. Der innere Ausgangs-Mantel 5 ist im Querschnitt von einer Hülle 5 umschlossen. Die Hülle 5 ist im Querschnitt ihrerseits von einem äusseren Ausgangs-Mantel 6 umschlossen.

Die Ausgangs-Mäntel 4 und 6 bestehen zum Beispiel aus reinem Silber oder einem der andern in der Einleitung genannten, zur Bildung von Mänteln verwendbaren Materialien. Die Ausgangs-Hülle 5 besteht zum Beispiel mindestens im wesentlichen oder ausschliesslich aus einer Mischung von reinem teilchenförmigen Bariumzirkonat, - d.h.  $\text{BaZrO}_3$ , und teilchenförmigen, reinem Silber, d.h. Ag.

Bei der Herstellung der Werkstücke 1 bildet man zum Beispiel zuerst für jedes Werkstück einen inneren Ausgangs-Mantel 4 und einen äusseren Ausgangs-Mantel 6. Diese Ausgangs-Mäntel werden zum Beispiel von im Handel erhältlichen, längeren Rohren abgeschnitten.

Für die Bildung der Hüllen 5 wird beispielsweise reines, teilchenförmiges Bariumzirkonat ( $\text{BaZrO}_3$ ) und reines, teilchenförmiges Silber hergestellt oder beschafft. Dann wird teilchenförmiges Bariumzirkonat mit teilchenförmigem Silber vermischt, so dass eine möglichst homogene Mischung entsteht, die beispielsweise ungefähr 10 Gew.% Silber enthält. Diese Mischung wird z.B. noch mit einer Flüssigkeit vermischt, die beispielsweise mindestens zu einem grossen Teil oder vollständig aus Alkohol oder einem andern organischen Lösungs- und/oder Dispersionsmittel besteht. Die dabei entstehende Flüssigkeits-Feststoff-Mischung oder Suspension wird dann zum Beispiel mit Hilfe eines Pinsels oder durch Aufsprühen auf die Aussenfläche des inneren Ausgangs-Mantels

4 aufgebracht, so dass das Hüllenmaterial einen am inneren Ausgangs-Mantel 4 haftenden Überzug bildet. Danach werden der mit einer Ausgangs-Hülle 5 überzogene, innere Ausgangs-Mantel 4 und der äussere Ausgangs-Mantel 6 ineinandergesteckt.

5

Es bestehen jedoch auch andere Möglichkeiten für die Einbringung des Hüllenmaterials zwischen den inneren und äusseren Mänteln. Man kann zum Beispiel die kein Hüllenmaterial aufweisenden Mäntel 4 sowie 6  
10 ineinanderstecken und gleichzeitig und/oder nachher trockenes, pulverförmiges Hüllenmaterial zwischen die beiden Mäntel einbringen.

Vor oder nach dem Ineinanderstecken der Ausgangs-Mäntel 4  
15 und 6 wird teilchenförmiges, calciniertes und gemahlenes Kernbildungsmaterial in den vom inneren Ausgangs-Mantel 4 umschlossenen Innenraum eingefüllt und dadurch der Ausgangs-Kern 3 gebildet. Der innere Hohlraum des inneren Ausgangs-Mantels 4 wird dann an beiden Enden verschlossen.

20

Jeder innere Ausgangs-Mantel 4 hat zum Beispiel einen Aussendurchmesser vom 5 mm bis 10 mm. Der Innendurchmesser jedes inneren Ausgangs-Mantels und der mit diesem Innendurchmesser identischen Durchmesser des Ausgangs-Kerns 3 beträgt  
25 zum Beispiel 50% bis 80% des Aussendurchmessers des inneren Ausgangs-Mantels 4. Die radial gemessene Dicke der Hülle 5 ist deutlich kleiner als die entsprechend gemessene Dicke des inneren Ausgangs-Mantels 4.

30

Jedes längliche, zylindrische Werkstück 1 wird beispielsweise durch Ziehen und/oder Pressen zu dem in der Fig. 2 ersichtlichen, im Querschnitt die Form eines regelmässigen Sechsecks aufweisenden, ebenfalls mit 1 bezeichneten Werkstück umgeformt. Diese Umformung erfolgt  
35 vorzugsweise durch Kaltverformen, d.h. bei normaler



Raumtemperatur. Das Werkstück 1 wird bei dieser Umformung länger sowie dünner und ist dann stab- und oder drahtförmig.

5       Ferner wird ein in der Fig. 3 ersichtlicher Ausgangs-Bündel-Mantel 8 hergestellt, zum Beispiel von einem längeren Rohr abgeschnitten. Der Mantel 8 besteht zum Beispiel aus reinem Silber oder einem anderen, in der Einleitung genannten Mantelbildungsmaterial. Der Ausgangs-Bündel-Mantel 8 ist zum Beispiel hohlzylindrisch.

10

15       Nun werden im Querschnitt sechseckförmige Werkstücke 1 in den Ausgangs-Bündel-Mantel 8 gesteckt, so dass sie ein vom letzteren zusammengehaltenes Werkstück-Bündel 11 bilden. Die Werkstücke liegen mit ihren Flächen paarweise aneinander an  
20       und bilden zusammen eine „dichte Packung“, welche den Innenraum des Ausgangs-Bündel-Mantels 8 möglichst weitgehend ausfüllt. der Ausgangs-Bündel-Mantel 8 kann zum Beispiel 9 oder 19 oder 37 oder eine noch grössere, eine „dichte Packung“ ermöglichende Anzahl Werkstücke 1 enthalten. Die  
25       Abmessungen der Werkstücke 1 und des Ausgangs-Bündel-Mantels 8 sind zum Beispiel derart aufeinander abgestimmt, dass das „dicht gepackte“ Werkstück-Bündel derart in den Mantel 8 hineinpasst, dass einige um die Achse des Bündels 11 herum verteilte, Ecken eines dieses einhüllenden, regelmässigen  
30       Hüll-Vielecks bildende Werkstücke fest oder mit höchstens kleinem Spiel an der zylindrischen Innenfläche des Ausgangs-Bündel-Mantels 8 anliegen. Das Werkstück-Bündel 11 bildet dann zusammen mit dem Ausgangs-Bündel-Mantel 8 einen mit 21 bezeichneten Ausgangs-Leiter. Der Durchmesser oder - genauer gesagt - Aussendurchmesser des Ausgangs-Leiters beträgt  
35       vorzugsweise mindestens 20 mm und zum Beispiel 40 mm bis 120 mm.

35       Der Ausgangs-Leiter 21 und die in diesem vorhandenen Kerne 3, Mäntel 4, 6 und Hüllen 5 werden nun in mehreren



Schritten umgeformt, d.h. verlängert. Dabei wird die Querschnittsfläche des Leiters sukzessive verkleinert, wobei die in der Fig. 3 ersichtlichen, im Ausgangs-Bündel-Mantel 8 vorhandenen, leeren, d.h. nur Luft enthaltenden Innenräume verschwinden.

Der eine zylindrische Aussenfläche aufweisende Ausgangs-Leiter 21 wird zum Beispiel zuerst durch Strangpressen und/oder Hämmern und/oder Ziehen zu einem drahtförmigen, d.h. im Querschnitt immer noch ungefähr oder genau kreisförmigen Zwischen-Leiter umgeformt. Dieser Zwischen-Leiter wird eventuell noch um seine Längsachse verdreht, so dass die ursprünglich durch die Werkstücke 1 gebildeten Leiterteile und deren Kerne verdrillt werden. Der gerade, zueinander parallele oder verdrillte Kerne aufweisende Zwischen-Leiter wird nun in mehreren Walzdurchgängen gewalzt und zu einem länglichen, bandförmigen Leiter umgeformt. Die zuerst durch Strangpressen erfolgende Umformung des Ausgangs-Leiters 1 erfolgt dann zum Beispiel durch Warmverformung, wobei die Temperatur beim Warmverformen deutlich weniger als  $800^{\circ}\text{C}$  beträgt. Die restlichen Umformungsschritte können dann zum Beispiel durch Kaltverformungen, d.h. bei normaler Raumtemperatur erfolgen. Eventuell kann man jedoch den Leiter mindestens beim letzten Walzdurchgang oder bei den letzten Walzdurchgängen oder sogar bei allen Walzdurchgängen durch Warmverformen bei einer zum Beispiel  $500^{\circ}\text{C}$  bis  $800^{\circ}\text{C}$  betragenden Temperatur umformen.

Die metallischen Mäntel 4, 6, 8 sind duktil und werden beim Umformen des Leiters plastisch verformt. Das Kernmaterial besteht mindestens ursprünglich aus einzelnen Teilchen, die beim Umformen des Leiters sowohl gegeneinander verschoben als auch einzeln mehr oder weniger plastisch verformt, umstrukturiert und texturiert werden. Das in den Hüllen 5 enthaltene, metallische Material wird beim Umformen

des Leiters plastisch verformt. Die Metalloxid-Teilchen, d.h. Bariumzirkonat-Teilchen der Hüllen 5 werden beim Umformen des Leiters vor allem gegeneinander verschoben und eventuell auch noch einzeln plastisch verformt. Im übrigen werden die in den Kernen und/oder die in den Hüllen vorhandenen Keramik-Teilchen bzw. Oxid-Teilchen beim Umformen und den anschliessend noch näher beschriebenen Wärmebehandlungen durch den Druck und/oder die Wärme eventuell mehr oder weniger fest miteinander verbunden, beispielsweise gewissermassen versintert.

Der Leiter wird zwischen aufeinanderfolgenden Umformschritten und/oder nach der Beendigung der Umformung mindestens einer Wärmebehandlung - d.h. Reaktionsglühung - in Sauerstoff enthaltender Umgebung unterzogen. Dabei wird insbesondere zwischen den vorletzten und dem letzten Walzdurchgang eine solche Wärmebehandlung durchgeführt. Vorzugsweise findet jedoch bereits vor dem vorletzten Walzdurchgang sowie nach dem letzten Walzdurchgang noch mindestens je eine Wärmebehandlung statt. Der Leiter wird bei einer solchen Wärmebehandlung - d.h. bei einer Reaktionsglühung - auf eine Temperatur von mindestens 790° C, besser mindestens 800° C und zum Beispiel 830° C bis 840° C erhitzt.

Bei diesen Wärmebehandlungen wird das Material der Kerne des Leiters in an sich bekannter Weise mindestens zu einem grossen Teil und praktisch vollständig in die Phase Bi(2223) umgewandelt. Bei den Wärmebehandlungen findet auch ein Gasaustausch, insbesondere ein Sauerstoffaustausch statt, beim welchem die Kerne durch die mindestens zum Teil aus Silber bestehenden Mäntel und durch die Hüllen hindurch Gas, insbesondere Sauerstoff abgeben und/oder aufnehmen.

Der Ausgangs-Kern 3, die Ausgangs-Mäntel 4, 6 und Ausgangs-Hülle 5 der ursprünglich zylindrischen Werkstücke 1 werden bei der Umformung der letzteren in sechseckförmige Werkstücke und bei der anschliessenden Umformung des Ausgangs-Leiters 21 zum Beispiel mindestens 10-mal verlängert. Die Querschnittsflächen der Werkstücke 1 werden dabei um einen Faktor verkleinert, der ungefähr gleich dem Quadrat des Verlängerungsfaktors ist.

Der durch das beschriebene Verfahren hergestellte, in der Fig. 4 ersichtliche, fertige, längliche Leiter ist gleich wie der in der Fig. 3 gezeichnete Ausgangs-Leiter mit 21 bezeichnet. Ferner sind auch die Kerne, inneren Mäntel, Hüllen, äusseren Mäntel sowie der Bündel-Mantel des fertigen Leiters in der Fig. 4 mit den gleichen Nummern bezeichnet wie die entsprechenden Ausgangs-Teile in der Fig. 3.

Der in der Fig. 4 ersichtliche, fertige Leiter 21 ist bandförmig, im Querschnitt ungefähr rechteckförmig und hat zwei einander abgewandte, breitere, im wesentlichen ebene sowie zueinander parallele Flächen 21a und zwei einander abgewandte schmalere eventuell ebenfalls mindestens zum Teil ebene und/oder mindestens zum Teil konvex gebogene Flächen 21b. Die aus den Ausgangs-Kernen 3 entstandenen Kerne 3 des fertigen Leiters sind bei ausreichend tiefen Temperaturen supraleitend. Jeder Kern 3 des fertigen Leiters ist im Querschnitt von einem elektrisch leitenden Mantel 4 umschlossen. Jeder Mantel 4 des fertigen Leiters ist im Querschnitt von einer elektrisch isolierenden, sauerstoffdurchlässigen, zum grössten Teil aus Bariumzirkonat bestehenden Hülle 5 umhüllt. Die äusseren Mäntel 6 und der Bündel-Mantel 8 wurden bei den verschiedenen Umformungsschritten zumindest weitgehend derart miteinander verbunden, dass sie beim fertigen Leiter praktisch zusammenhängen und eine in der Fig. 4 mit 29 bezeichnete,

elektrisch leitende Matrix bilden. Die Umrisse der äusseren Mäntel 6 sind in der Fig. 4 daher nur mit strichpunktierten Linien angedeutet. Die Kerne 3 sind in der Fig. 4 schematisch als Rechtecke gezeichnet, deren breitere Seiten parallel zu den breiteren Flächen 21a des bandförmigen Leiters 21 sind. Es ist jedoch anzumerken, dass die Kerne 3 in Wirklichkeit in einer Endansicht und im Querschnitt unregelmässigere, von Rechtecken abweichende Formen haben. Entsprechendes gilt für die Mäntel 4 sowie 6 und die Hüllen 5.

10

Die Breite, d.h. die grössere, parallel zu den ebenen Abschnitten der breiteren Flächen 21a gemessene Querschnittsabmessung des fertigen Leiters 21 beträgt vorzugsweise mindestens 1 mm und zum Beispiel 2 mm bis 10 mm. Die rechtwinklig zur Breite gemessene Dicke des Leiters 21 beträgt vorzugsweise höchstens 30% sowie zum Beispiel ungefähr 5% bis 20% der Breite zum Beispiel 0,1 mm bis 0,5 mm.

20

Die Breiten, d.h. die parallel zu den breiteren Flächen 21a des fertigen Leiters 21 gemessenen, grösseren Querschnittsabmessungen der Kerne 3 betragen zum Beispiel ungefähr 30  $\mu\text{m}$  bis 150  $\mu\text{m}$ . Die Dicken, d.h. die rechtwinklig zu den Flächen 21 gemessenen, kleineren Querschnittsabmessungen der Kerne liegen zum Beispiel im Bereich von 5  $\mu\text{m}$  bis 20  $\mu\text{m}$ . Die inneren Mäntel 24 haben zum Beispiel Dicken von einigen Mikrometern. Die Dicken der isolierenden Hüllen liegen zum Beispiel im Bereich von 0,1  $\mu\text{m}$  bis 2  $\mu\text{m}$ .

25

30

Untersuchungen haben gezeigt, dass die aus Bariumzirkonat und Silber bestehenden Hüllen 5 - im Gegensatz zu den aus der WO 96/28 853 A bekannten, ursprünglich aus Nickel bestehenden und dann oxidierten Hüllen - während den Wärmebehandlungen und des übrigen Herstellungsverfahrens keinerlei ungünstige Auswirkungen auf die Supraleitungs-Eigenschaften der Kerne

35

haben. Es wurde insbesondere festgestellt, dass die Sprungtemperatur bzw. kritische Temperatur der Kerne durch die erfindungsgemässen Hüllen gegenüber Leitern ohne solche Hüllen nicht erniedrigt wird. Desgleichen haben  
5 mikroskopische Untersuchungen an Schnitten durch erfindungsgemässe Leiter gezeigt, dass die Hüllen 5 die inneren Mäntel 4 und damit auch die Kerne 3 im Querschnitt über die ganze Länge des Leiters mindestens annähernd lückenlos und vollständig umschliessen.

10

Der in der Fig. 5 ersichtliche, längliche, bandförmige Leiter besitzt mehrere, bei der Verwendung des Leiters supraleitende Kerne 33. Jeder Kern 33 ist im Querschnitt von einem elektrisch leitenden Mantel 34 umschlossen, der im  
15 Querschnitt seinerseits von einer elektrisch isolierenden Hülle 35 umhüllt ist. Der Leiter 31 besitzt ferner einen Bündel-Mantel 38, der das Bündel der Kerne 33 und der diesen zugeordneten Mäntel 34 sowie Hüllen umschliesst. Der Leiter 31 besitzt keine den äusseren Mänteln 6 des Leiters 21  
20 entsprechenden, äusseren Mäntel, so dass beim Leiter 31 verschiedene Kernen 33 zugeordnete Hüllen 35 aneinander anstossen.

Die Leiter und das Verfahren für ihre Herstellung können  
25 noch auf andere Arten geändert werden. Man kann zum Beispiel die Hüllen aus einem Hüllenmaterial bilden, das kein Metall aufweist und ausschliesslich aus einem Metalloxid oder aus einer Mischung von Metalloxiden besteht. Ferner kann man beim Umformen eines Ausgangs-Leiters zu einem fertigen Leiter das  
30 Walzen durch Ziehen ersetzen, so dass der fertige Leiter, rundlich und im Querschnitt zum Beispiel ungefähr oder genau kreisförmig ist oder zum Beispiel ungefähr ein regelmässiges Sechseck bildet.

3141/95

19

Es wird nochmals auf die bereits zitierte WO 96/28 853 A verwiesen, deren Inhalt hiermit in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen wird, soweit sich keine Widersprüche ergeben.

5

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Leiters  
(21, 31) mit mindestens zwei länglichen, supraleitenden  
5 Kernen (3, 33), von denen jeder im Querschnitt von mindestens  
einem Mantel (4, 6, 34) und von einer Hülle (5, 35)  
umschlossen wird, wobei jeder Mantel (4, 6, 34) mindestens  
ein metallisches Material aufweist und im wesentlichen  
elektrisch leitend ist und wobei die Kerne (3, 33), Mäntel 4,  
10 6, 34) und Hüllen (5, 35) gemeinsam durch Umformen verlängert  
und gemeinsam mindestens einer Wärmebehandlung in  
sauerstoffhaltiger Umgebung unterzogen werden, dadurch  
gekennzeichnet, dass die Hüllen (5, 35) aus einem  
Hüllenmaterial gebildet werden, das schon vor der  
15 Wärmebehandlung mindestens ein Metalloxid aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
dass das zur Bildung der Hüllen (5) verwendete Hüllenmaterial  
als Metalloxid ein Titanat und/oder Zirkonat und/oder Hafniat  
20 und/oder Magnesiumoxid und/oder Zirkoniumoxid und/oder  
Hafniumoxid und/oder Wismuthoxid und/oder Thalliumoxid  
und/oder Yttriumoxid enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch  
25 gekennzeichnet, dass das zur Bildung der Hüllen (5)  
verwendete Hüllenmaterial als Oxid Bariumzirkonat ( $\text{BaZrO}_3$ )  
und/oder Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_3$ ) und/oder das Zirkoniumoxid  
 $\text{ZrO}_2$  enthält.

30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
gekennzeichnet, dass jeder Mantel (4, 6, 34) Silber und/oder  
eine Silberlegierung aufweist und dass der bzw. ein Mantel  
(4, 6, 34) zwischen dem Kern (3, 33) und der Hülle (5, 35)  
und/oder um die letztere herum angeordnet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das bzw. jedes im Hüllenmaterial enthaltene Metalloxid bei der Bildung der Hüllen (5, 35) teilchenförmig ist, wobei das bzw. jedes teilchenförmige Metalloxid vorzugsweise aus Teilchen mit einer Teilchengrösse von höchstens 2  $\mu\text{m}$  gebildet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das bzw. jedes Metalloxid bei der Bildung des Hüllenmaterials mit teilchenförmigem, metallischem Material vermischt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das zur Bildung des Hüllenmaterials dienende, metallische Material Silber aufweist und zum Beispiel aus reinem Silber und/oder aus einer Silberlegierung besteht und dass der Silberanteil des aus mindestens einem Metalloxid sowie metallischem Material bestehenden Gemisches und/oder der Hüllen (5, 35) des fertigen Leiters höchstens 60 Gew.% beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass beim Vermischen des bzw. jedes Metalloxids mit einem metallischen Material ein Gemisch gebildet wird, das höchstens 60 Gew.% metallisches Material enthält.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass jeder Kern (3, 33) mindestens beim fertigen Leiter keramisches Material aufweist.

10. Elektrischer Leiter mit mindestens zwei länglichen, supraleitenden Kernen (3, 33), dadurch gekennzeichnet, dass er durch das Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellt ist.



## ZUSAMMENFASSUNG

Zur Herstellung des elektrischen Leiters (21) werden  
5 Werkstücke gebildet, von denen jedes einen Kern (3), einen  
diesen umschliessenden, elektrisch leitenden Mantel (4) und  
eine diesen umhüllende Hülle (5) aufweist, die mindestens zum  
Teil aus mindestens einem Metalloxid, beispielsweise  
Bariumzirkonat ( $\text{BaZrO}_3$ ), besteht. Die Werkstücke werden zu  
10 einem Bündel verbunden und gemeinsam durch plastisches  
Verformen verlängert und mindestens einer Wärmebehandlung in  
sauerstoffhaltiger Umgebung unterzogen. Bei der  
Wärmebehandlung bzw. den Wärmebehandlungen wird das die Kerne  
(3) bildende Material in eine supraleitende Phase  
15 umgewandelt, ohne dass die Supraleitungs-Eigenschaften der  
Kerne (3) durch das Hüllenmaterial verschlechtert werden. Die  
Hüllen (5) sind elektrisch isolierend. Wenn aus dem Leiter  
(21) zum Beispiel eine Wicklung gebildet und Wechselstrom  
durch diese geleitet wird, wirken die elektrisch isolierenden  
20 Hüllen (5) der Bildung von Wirbelströmen entgegen.

(Fig. 4)

Unveränderliches Exemplar  
Brennstoffe für die  
Leuchte

3141/98

Fig. 1

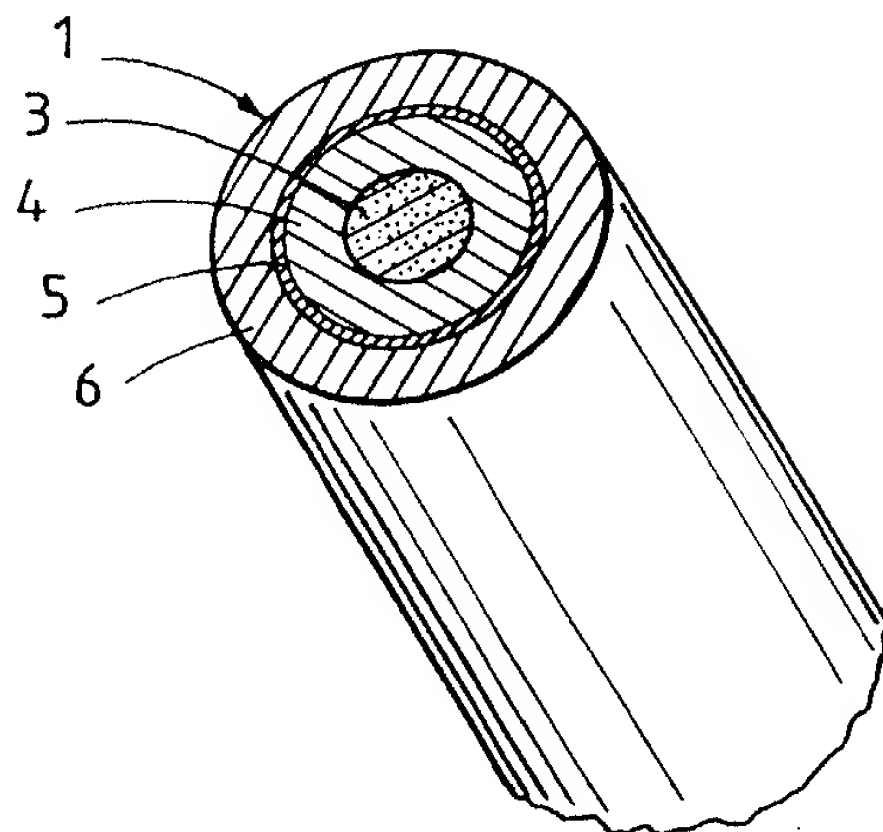


Fig. 2

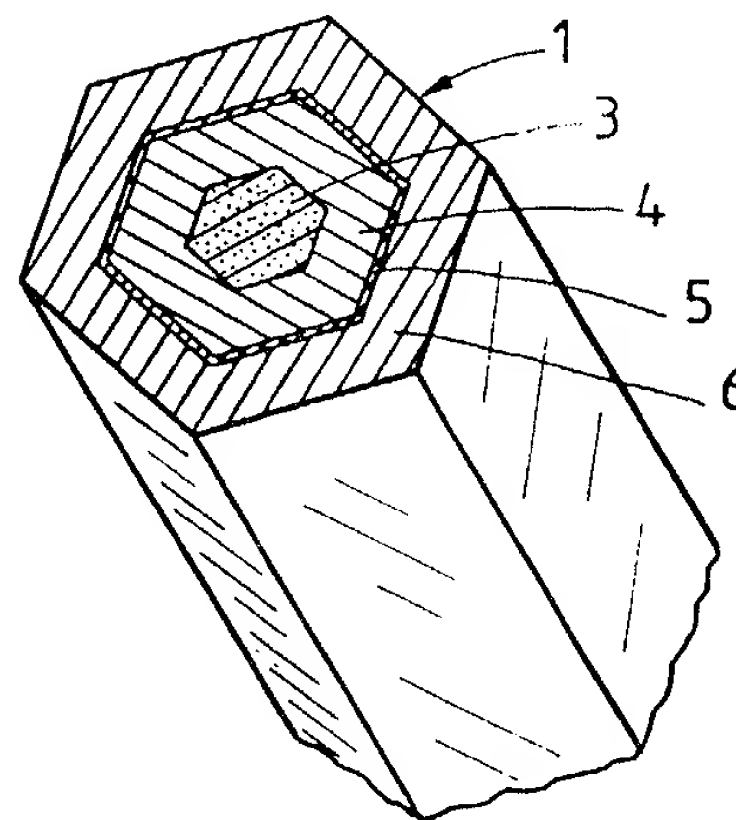
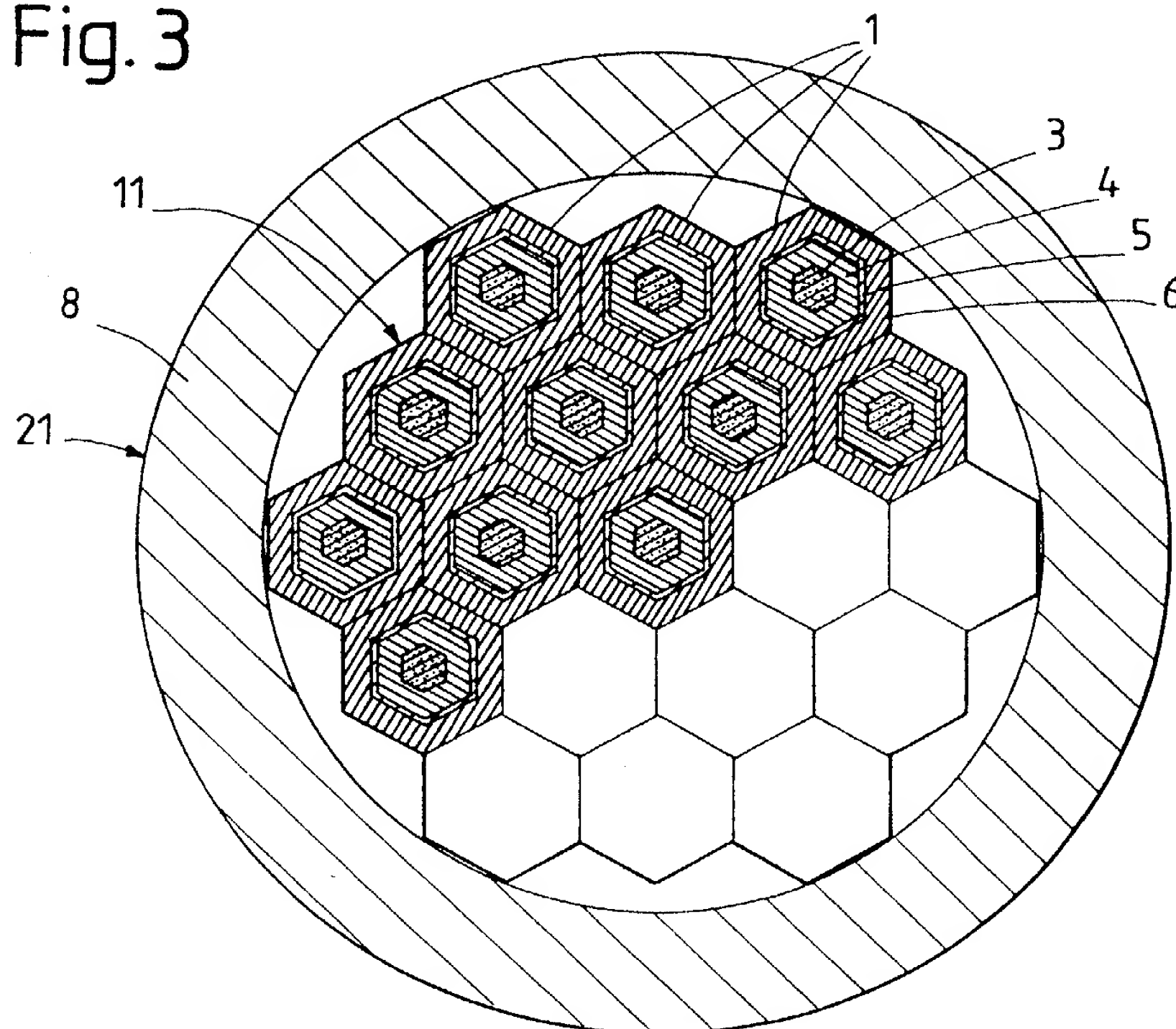


Fig. 3



314198

Fig. 4

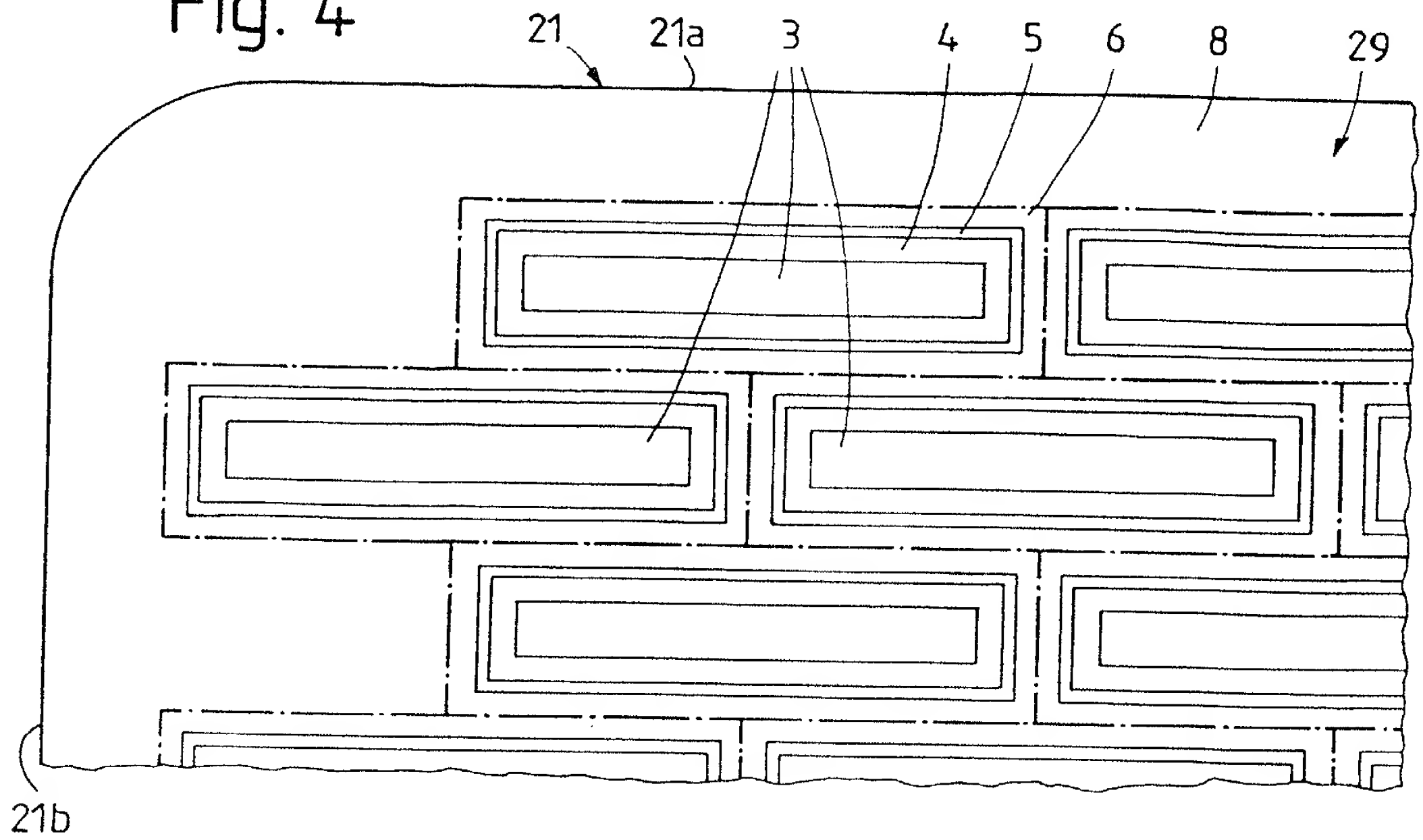
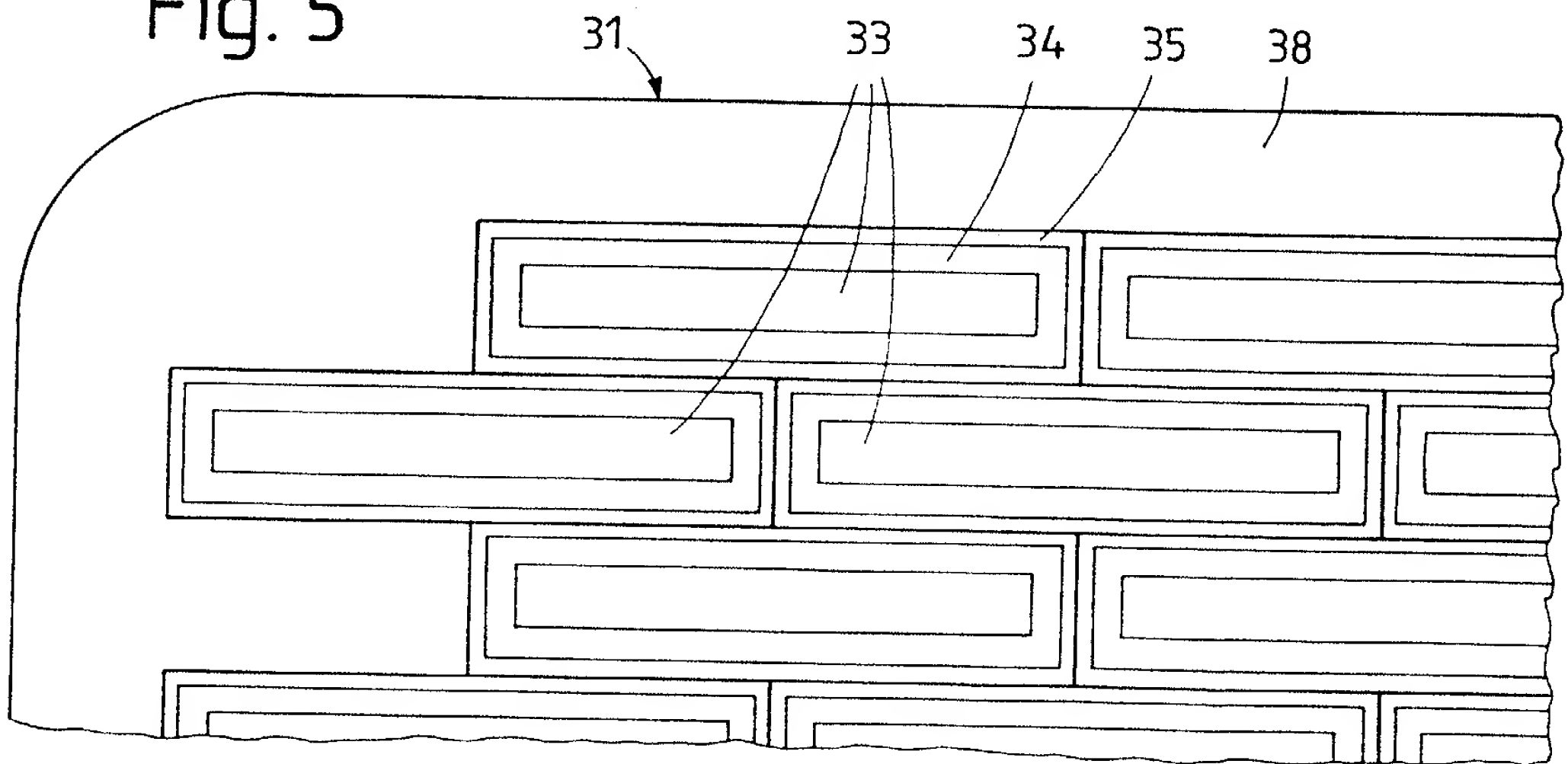


Fig. 5





et de l'utilisation

de la propriété intellectuelle

**Patentgesuch Nr. 1996 3141/96**

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Leiters mit supraleitenden Kernen sowie ein solcher Leiter.

Patentbewerber:

Université de Genève, représentée par son Département de Physique de la Matière Condensée  
24, quai Ernest Ansermet  
1211 Genève 4

Vertreter:

Patentanwaltsbüro Eder AG  
Lindenhofstrasse 40  
4052 Basel

Anmeldedatum: 20.12.1996

Voraussichtliche Klassen: H01L

Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Leiters mit  
supraleitenden Kernen sowie ein solcher Leiter

---

5

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung  
eines elektrischen Leiters mit mindestens zwei supraleitenden  
Kernen.

10

Die Kerne werden häufig auch als Filamente bezeichnet.  
Ein Leiter mit mehreren Kernen bzw. Filamenten wird häufig  
als Vielkern- bzw. Multifilament-Leiter bezeichnet.

15

Die WO 96/28 853 A offenbart Verfahren zur Herstellung  
von elektrischen Leitern mit mehreren supraleitenden, aus  
keramischem Material bestehenden Kernen. Jeder Kern wird mit  
einem ihn im Querschnitt umschliessenden, inneren Mantel aus  
Silber oder einer Silberlegierung, mit einer den inneren  
20 Mantel umschliessenden Hülle aus mindestens einem der Metalle  
Kupfer, Aluminium, Nickel, Eisen, Magnesium, Titan,  
Zirkonium, Calcium, Zinn, Niob, Vanadium, Tantal, Hafnium und  
noch mit einem die Hülle umschliessenden, äusseren Mantel aus  
Silber oder einer Silberlegierung versehen. Dann wird ein  
25 Bündel mit derartigen Mänteln und Hüllen versehener Kerne in  
einem aus Silber oder einer Silberlegierung bestehenden Rohr  
angeordnet, zusammen mit diesem durch plastischer Verformen  
verlängert sowie zu einem Band umgeformt und mindestens einer  
Wärmebehandlung in sauerstoffhaltiger Umgebung unterzogen.

30

Bei der letzteren findet ein Gas- insbesondere  
Sauerstoffaustausch zwischen den Kernen und der Umgebung  
statt. Dabei wird das keramische Material der Kerne in eine  
supraleitende Phase, z.B. die Phase Bi(2223), umgewandelt.  
Ferner sollen die ursprünglich metallischen Hüllen bei der

Wärmebehandlung oxidiert werden, um die Kerne beim fertigen Leiter gegeneinander elektrisch zu isolieren.

Versuche mit Hüllen aus Nickel haben jedoch gezeigt, dass die Hüllen bei der Wärmebehandlung beschädigt werden, so dass sich teilweise grosse Lücken in den Hüllen ergeben. Dies hat zur Folge, dass die verschiedenen Kerne nur unzulänglich gegeneinander elektrisch isoliert werden. Ferner haben die Nickel-Hüllen bei der Wärmebehandlung einen ungünstigen Einfluss auf die supraleitenden Kerne, wobei insbesondere deren kritische Temperatur bzw. Sprungtemperatur um ungefähr 5° C verkleinert wird. Die Beschädigungen der isolierenden Hüllen und der Kerne werden wahrscheinlich durch chemische Reaktionen verursacht, die unter Mitwirkung von durch die Mäntel und Hüllen diffundierendem Gas, insbesondere Sauerstoff, zwischen den Materialien der Kerne und Hüllen stattfinden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, das Nachteile der bekannten Verfahren behebt, wobei insbesondere vermieden werden soll, dass die zur Bildung einer elektrischen Isolation bestimmten Hüllen die Supraleitungseigenschaften der Kerne verschlechtert und nur eine unzulängliche elektrische Isolation ergibt.

25

Diese Aufgabe wird gemäss der Erfindung durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

30

Die Erfindung betrifft ferner einen elektrischen Leiter, der gemäss der Erfindung die Merkmale des Anspruchs 10 aufweist.

35

Vorteilhafte Weiterbildungen des Erfindungsgegenstands gehen aus den abhängigen Ansprüchen hervor.

Die Kerne werden vorzugsweise aus einem Anfangs-Kernmaterial bzw. Kernbildungsmaterial gebildet, das ein keramisches Material aufweist und/oder mindestens bis zur Fertigstellung des Leiters in ein keramisches Material umgewandelt wird, so dass die Kerne des fertigen Leiters vorzugsweise im wesentlichen aus keramischem Material bestehen. Jeder Kern kann zum Beispiel Oxide von Wismuth, Strontium, Calcium und Kupfer aufweisen, die beim fertigen Leiter mindestens zum grössten Teil aus einer supraleitenden, texturierten Phase bestehen. Diese kann näherungsweise durch die Formel  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  dargestellt werden, kann jedoch auch noch ein wenig Bleioxid und/oder Magnesiumoxid und/oder Titanoxid enthalten und wird häufig kurz mit Bi(2223) bezeichnet. Die Kerne können stattdessen die supraleitende Phase  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8-x}$  aufweisen, die kurz mit Bi(2212) bezeichnet wird. Die Kerne können ferner Oxide von Yttrium oder seltenen Erden, Barium und Kupfer - zum Beispiel eine der supraleitenden Phasen Y(123) oder Y(124) - oder Oxide von Thallium, Barium, Calcium und Kupfer - bzw. die supraleitende Phase (Tl(1223) oder Oxide von Quecksilber, Barium, Calcium und Kupfer aufweisen.

Gemäss der Erfindung ist jeder Kern im Querschnitt von mindestens einem Mantel und von einer Hülle umschlossen. Man kann beispielsweise einen zwischen dem Kern und der Hülle angeordneten Mantel und zum Beispiel zusätzlich zu diesem inneren Mantel noch einen die Hülle umschliessenden, äusseren Mantel oder eventuell nur einen die Hülle umschliessenden Mantel vorsehen.

Jeder einen einzelnen Kern umschliessende Mantel weist ein metallisches Material auf und ist im wesentlichen elektrisch leitend. Jede Hülle weist mindestens ein Metalloxid auf und ist mindestens einigermaßen elektrisch



isolierend oder soll mindestens einen deutlich grösseren spezifischen elektrischen Widerstand haben als die Mäntel.

Die zur Bildung des Leiters dienenden, mit Mänteln und Hüllen versehenen Kerne werden beispielsweise mittels eines sie umschliessenden Rohrs oder Bündel-Mantels zu einem Bündel verbunden und gemäss der Erfindung gemeinsam durch Umformen verlängert. Das Umformen erfolgt vorzugsweise in mehreren Schritten. Gemäss der Erfindung wurden die Kerne, Mäntel und Hüllen gemeinsam - d.h. beispielsweise nachdem sie mittels eines Rohrs bzw. Bündel-Mantels zu einem Bündel verbunden wurden - mindestens einer Wärmebehandlung in sauerstoffhaltiger Umgebung unterzogen. Diese bzw. mindestens eine Wärmebehandlung dient als Reaktionsglühung, um aus dem vorher vorhandenen Anfangs-Kernmaterial bzw. Kernbildungsmaterial durch eine chemische Reaktion ein End-Kernmaterial mit der gewünschten, keramischen, supraleitenden Phase zu bilden.

Gemäss der Erfindung werden die Hüllen aus einem Hüllenmaterial gebildet, das bereits vor der Wärmebehandlung mindestens ein Metalloxid aufweist. Falls die mit Mänteln und Hüllen versehenen, zu einem Bündel verbundenen Kerne mehreren Wärmebehandlungen unterzogen werden, soll das Hüllenmaterial vorzugsweise bereits vor der ersten dieser Wärmebehandlungen und also insbesondere auch vor der bzw. jeder zur Bildung der supraleitenden Phase dienenden Wärmebehandlung - d.h. Reaktionsglühung - und nämlich vorzugsweise auch vor dem Verbinden der Kerne zu einem Bündel und vor dem Umformen der zu einem Bündel verbundenen Kerne ein Metalloxid aufweisen.

Dadurch, dass das Hüllenmaterial bereits vor der genannten Wärmebehandlung mindestens ein Metalloxid aufweist, wird ermöglicht, das bzw. jedes in der Hülle enthaltende Metalloxid derart auszuwählen, dass es bei der bzw. jeder

Wärmebehandlung nicht mit dem Kernmaterial reagiert und dass die Hüllen selbst durch die Wärmebehandlung(en) auch nicht beschädigt werden.

5 Die Mäntel und Hüllen sollen durchlässig für Sauerstoff sein. Die Mäntel werden vorzugsweise aus einem Mantelmaterial gebildet, das mindestens zum grössten Teil metallisch ist und mindestens zum grössten Teil bis zur Fertigstellung des Leiters metallisch sowie elektrisch leitend bleibt, d.h.  
10 nicht oxidiert wird. Das Mantelmaterial kann beispielsweise ursprünglich aus reinem Silber oder aus einer Silberlegierung bestehen, die zum Beispiel zusätzlich zu Silber noch mindestens eines der Metalle Gold, Kupfer, Magnesium, Titan oder Aluminium enthält. Während das in den Mänteln enthaltene  
15 Silber und das allenfalls ebenfalls in diesen enthaltene Gold bei der oder den Wärmebehandlung(en) metallisch und elektrisch leitend bleibt bzw. bleiben, wird allenfalls in den Mänteln enthaltendes Kupfer, Magnesium, Titan und/oder Aluminium bei der bzw. den Wärmebehandlung(en) mindestens zu  
20 einem grossen Teil oxidiert. Die Mäntel der fertigen Leiter bestehen dann aus einem Komposit mit einer metallischen Matrix und in dieser verteilten Oxidinseln oder -teilchen. Falls jeder Kern sowohl von einem inneren als auch von einem äusseren Mantel umschlossen ist, können die beiden Mäntel aus  
25 gleichen oder verschiedenen Materialien bestehen. Ferner kann mindestens ein einen einzelnen Kern umschliessender Mantel eventuell zwei oder mehr Schichten aufweisen, die aus verschiedenen Materialien bestehen.

30 Bei einer vorteilhaften Weiterbildung des Verfahrens ist das bzw. jedes im Hüllenmaterial enthaltene Metalloxid binär, ternär, quaternär oder quinär. Das Hüllenmaterial enthält als Metalloxid vorzugsweise ein Titanat und/oder Zirkonat und/oder Hafniat und/oder Magnesiumoxid und/oder  
35 Zirkoniumoxid und/oder Hafniumoxid und/oder Wismuthoxid

und/oder Thalliumoxid und/oder Yttriumoxid. Das Hüllenmaterial kann als Metalloxid zum Beispiel Bariumzirkonat -  $\text{BaZrO}_3$  - und/oder Bariumtitanat -  $\text{BaTiO}_3$  - und/oder das Zirkoniumoxid  $\text{ZrO}_2$  enthalten.

5

Das Hüllenmaterial kann als Metalloxide ferner gleiche oder ähnliche keramische Materialien, d.h. Oxidgemische, enthalten, wie sie auch für die Bildung von supraleitenden Phasen - zum Beispiel die Phasen  $\text{Bi}(2212)$ ,  $\text{Bi}(2223)$ ,  $\text{Tl}(1223)$ ,  $\text{Tl}(2223)$ ,  $\text{Y}(123)$ ,  $\text{Y}(124)$  - verwendet werden. Die Auswahl sowie die Zusammensetzung des Hüllenmaterials muss dann jedoch derart auf das Kernmaterial und die für den Betrieb bzw. die Verwendung des Leiters vorgesehene Betriebs- bzw. Verwendungstemperatur abgestimmt werden, dass die kritische Temperatur bzw. Sprungtemperatur des in der Hülle enthaltenen, keramischen Materials kleiner ist als die kritische Temperatur des Kernmaterials und kleiner als die Betriebs- bzw. Verwendungstemperatur des Leiters ist. Nötigenfalls kann man dem in der Hülle enthaltenen, keramischen Material einen kleinen Anteil eines Zusatzmaterials beifügen, das die kritische Temperatur senkt. Das Hüllenmaterial kann dann beispielsweise noch einen kleinen Anteil von mindestens einem Oxid von mindestens einer seltenen Erde und/oder von mindestens einem der Elemente Eisen, Nickel, Kobalt enthalten. Wenn ein solcher Leiter dann auf die vorgesehene Betriebs- oder Verwendungstemperatur abgekühlt wird, und die Kerne supraleitend werden, bleiben die Hüllen dann wie bei Raumtemperatur elektrisch isolierend.

20

25

30

35

Das Hüllenmaterial kann zusätzlich zu mindestens einem Metalloxid noch ein metallisches Material aufweisen, das vorzugsweise Silber enthält und zum Beispiel aus reinem Silber oder einer Silberlegierung besteht. Das Hüllenmaterial kann zum Beispiel ursprünglich - d.h. vor der bzw. jeder Wärmebehandlung - zusätzlich zu Silber oder eventuell

anstelle von diesem noch mindestens eines der Metalle Gold,  
 Kupfer, Magnesium, Titan oder Aluminium enthalten. Wenn das  
 zur Bildung der Hüllen bereitgestellte Hüllenmaterial Silber  
 und/oder Gold enthält, wird dieses bei der Wärmebehandlung  
 5 bzw. den Wärmebehandlungen nicht oxidiert und ist auch beim  
 fertigen Leiter noch elektrisch leitend. Dagegen wird  
 allenfalls im Hüllenmaterial enthaltenes Kupfer, Magnesium,  
 Titan und/oder Aluminium bei der Wärmebehandlung bzw. den  
 Wärmebehandlungen in sauerstoffhaltiger Umgebung mindestens  
 10 zu einem grossen Teil oxidiert und bildet dann in den Hüllen  
 Oxidinseln und/oder -teilchen. Der Anteil des metallischen  
 Materials und insbesondere des Silbers und/oder Goldes am  
 gesamten Hüllenmaterial soll so bemessen werden, dass das  
 beim fertigen Leiter immer noch metallische und elektrisch  
 15 leitende Material keine oder mindestens fast keine sich von  
 der Innenfläche einer Hülle durchgehend und unterbruchslos zu  
 deren Aussenfläche erstreckende, elektrisch leitende  
 Verbindungen bildet. Der Anteil des allenfalls zur Bildung  
 des Hüllenmaterials verwendeten Silbers und/oder Goldes und  
 20 vorzugsweise des ganzen metallischen Materials an dem aus dem  
 metallischen Material und dem bzw. jedem Metalloxid  
 gebildeten Gemisch beträgt vorzugsweise höchstens 60 Gew.%,  
 besser höchstens 30 Gew.% und zum Beispiel ungefähr 10 Gew.%  
 oder noch weniger.

25 Das bzw. jedes in den Hüllen enthaltene Metalloxid ist  
 bei der Bildung der Hüllen, d.h. vor dem gemeinsamen Umformen  
 der mit Mänteln und Hüllen versehenen Kerne, vorzugsweise  
 teilchenförmig. Die Teilchen des bzw. jedes teilchenförmigen  
 30 Metalloxids des Hüllenmaterials haben Teilchengrössen, die  
 vorzugsweise höchstens 2  $\mu\text{m}$  und zum Beispiel ungefähr 0,5  $\mu\text{m}$   
 oder noch weniger betragen.

Das metallische Material kann bei der Bildung des  
 35 Hüllenmaterials derart mit dem bzw. jedem Metalloxid

vermischt werden, dass ein möglichst homogenes Gemisch entsteht. Das metallische Material kann beispielsweise bei der Bildung des Hüllenmaterials als teilchenförmiges metallisches Material mit dem bzw. jedem teilchenförmigen Metalloxid vermischt werden. Die Teilchengrößen der metallischen Teilchen betragen vorzugsweise höchstens 5  $\mu\text{m}$  und zum Beispiel ungefähr 1  $\mu\text{m}$  bis 3  $\mu\text{m}$  oder noch weniger.

Die beim fertigen Leiter mindestens zu einem grossen Teil oder eventuell ausschliesslich aus mindestens einem Metalloxid bestehenden Hüllen sind mindestens einigermaßen elektrisch isolierend. Der spezifische elektrische Widerstand der Hüllen soll vorzugsweise mindestens 10-mal, besser mindestens 100-mal und zum Beispiel mindestens 1000-mal grösser sein als derjenige der einzelnen Kernen zugeordneten und beispielsweise von den Hüllen umhüllten Mäntel. Ferner ist der elektrische Widerstand jeder Hülle in einer quer und ungefähr rechtwinklig zu ihrer Längsrichtung und der Längsrichtung des von ihr umschlossenen Kerns verlaufenden Richtung zweckmässigerweise mindestens 10-mal, vorzugsweise mindestens 100-mal und noch besser mindestens 1000-mal grösser als der in der gleichen Richtung gemessene Widerstand eines dem betreffenden Kern zugeordneten und beispielsweise von einer Hülle umschlossenen Mantels.

Wenn jeder Kern des fertigen Leiters von einem Mantel umschlossen ist, der zwischen dem Kern und der Hülle angeordnet ist sowie unmittelbar am Kern anliegt, überbrückt dieser Mantel einen allfälligen Unterbruch des von ihm umschlossenen Kerns in der Längsrichtung mit kleinen Längswiderstand.

Dagegen werden die verschiedenen Kerne des fertigen Leiters durch die Hüllen gegeneinander mehr oder weniger vollkommen elektrisch isoliert. Ein erfindungsgemässer Leiter

kann beispielsweise zur Bildung einer Wicklung eines Transformators oder einer sonstigen Vorrichtung verwendet werden. Wenn ein Wechselstrom durch einen erfindungsgemässen Leiter geleitet wird, können daher keine oder höchstens schwache durch mehrere verschiedene Kerne verlaufende Strom-Wirbel bzw. Strom-Schleifen entstehen. Dementsprechend können Verluste von elektrischer Energie infolge von Wirbelströmen stark reduziert oder sogar nahezu vollständig vermieden werden.

10

Der Erfindungsgegenstand und weitere Vorteile von diesem werden nun anhand in der Zeichnung dargestellter Ausführungsbeispiele erläutert. In der Zeichnung zeigt

15

die Fig. 1 einen Querschnitt durch ein schräg angeordnetes, zylindrisches, stabförmiges Werkstück das zur Bildung eines Kerns und diesen umhüllender Teile eines Leiters dient,

20

die Fig. 2 einen Querschnitt durch ein schräg angeordnetes, aus dem in der Fig. 1 ersichtliches Werkstück durch Umformen gebildetes, im Querschnitt sechseckförmiges Werkstück,

25

die Fig. 3 einen Querschnitt eines Ausgangs-Leiters mit einem Bündel gemäss der Fig. 2 ausgebildeter Werkstücke,

30

die Fig. 4 eine schematische Endansicht von einem Teil des durch Umformen aus dem in der Fig. 4 ersichtlichen Ausgangs-Leiters gebildeten Leiters und

die Fig. 5 eine schematische Endansicht von einem Teil eines andern Leiters.



Zur Herstellung eines beispielsweise bandförmigen Leiters mit mehreren supraleitenden, zum Beispiel die Phase Bi(2223) aufweisenden Kernen werden als Ausgangsstoffe Oxide und Carbonate der Metalle Wismuth, Blei, Strontium, Calcium und Kupfer bereitgestellt. Man kann zum Beispiel die folgenden Oxide sowie Carbonate verwenden:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CuO}$ . Es sei jedoch angemerkt, dass auch andere Oxide und Carbonate oder Vorläufer-Stoffe von solchen benutzt werden können.

10

Die Oxide und Carbonate werden durch Ausfällen und/oder Mahlen zu einem feinkörnigen Pulver verarbeitet und miteinander gemischt, so dass ein Pulvergemisch entsteht, das als teilchenförmiges Kernbildungsmaterial dient. Die Mengenverhältnisse der verschiedenen Oxide und Carbonate werden beim Mischen derart festgelegt, dass das Kernbildungsmaterial die Metallatome zum Beispiel in der Zusammensetzung  $\text{Bi}_{1,72}\text{Pb}_{0,34}\text{Sr}_{1,83}\text{Ca}_{1,97}\text{Cu}_{3,13}$  enthält.

15

20

Das teilchenförmige, ursprünglich elektrisch nicht leitende Anfangs-Kernmaterial bzw. Kernbildungsmaterial wird mindestens einmal und beispielsweise mehrmals während mehrerer Stunden bei einer Temperatur von ungefähr  $800^\circ \text{C}$  in einer Luft enthaltenden Umgebung calciniert. Beim Calcinieren wird eventuell bereits ein Teil des teilchenförmigen Gemischs durch eine Reaktion in die kristalline Phase Bi(2212) umgewandelt. Das calcinierte Kernbildungsmaterial wird gemahlen.

25

30

Danach stellt man für jeden zu bildenden Kern des Leiters ein in der Fig. 2 ersichtliches stabförmiges Werkstück 1 her. Dieses hat einen aus einem hohlzylindrischen Rohr gebildeten, inneren Ausgangs-Mantel 4. Dieser umschliesst im Querschnitt einen aus teilchenförmigem Anfangs-Kernmaterial bzw.

35

Kernbildungsmaterial bestehenden Ausgangs-Kern 3. Der

Innenraum des inneren Ausgangs-Mantels 5 ist an beiden Enden verschlossen, so dass das teilchenförmige Kernbildungsmaterial nicht herausfällt und weder Wasser noch Kohlendioxid aus der Umgebungsluft aufnehmen kann. Der innere Ausgangs-Mantel 5 ist im Querschnitt von einer Hülle 5 umschlossen. Die Hülle 5 ist im Querschnitt ihrerseits von einem äusseren Ausgangs-Mantel 6 umschlossen.

Die Ausgangs-Mäntel 4 und 6 bestehen zum Beispiel aus reinem Silber oder einem der andern in der Einleitung genannten, zur Bildung von Mänteln verwendbaren Materialien. Die Ausgangs-Hülle 5 besteht zum Beispiel mindestens im wesentlichen oder ausschliesslich aus einer Mischung von reinem teilchenförmigen Bariumzirkonat, - d.h.  $\text{BaZrO}_3$  und teilchenförmigen, reinem Silber, d.h. Ag.

Bei der Herstellung der Werkstücke 1 bildet man zum Beispiel zuerst für jedes Werkstück einen inneren Ausgangs-Mantel 4 und einen äusseren Ausgangs-Mantel 6. Diese Ausgangs-Mäntel werden zum Beispiel von im Handel erhältlichen, längeren Rohren abgeschnitten.

Für die Bildung der Hüllen 5 wird beispielsweise reines, teilchenförmiges Bariumzirkonat ( $\text{BaZrO}_3$ ) und reines, teilchenförmiges Silber hergestellt oder beschafft. Dann wird teilchenförmiges Bariumzirkonat mit teilchenförmigem Silber vermischt, so dass eine möglichst homogene Mischung entsteht, die beispielsweise ungefähr 10 Gew.% Silber enthält. Diese Mischung wird z.B. noch mit einer Flüssigkeit vermischt, die beispielsweise mindestens zu einem grossen Teil oder vollständig aus Alkohol oder einem andern organischen Lösungs- und/oder Dispersionsmittel besteht. Die dabei entstehende Flüssigkeits-Feststoff-Mischung oder Suspension wird dann zum Beispiel mit Hilfe eines Pinsels oder durch Aufsprühen auf die Aussenfläche des inneren Ausgangs-Mantels



4 aufgebracht, so dass das Hüllenmaterial einen am inneren Ausgangs-Mantel 4 haftenden Überzug bildet. Danach werden der mit einer Ausgangs-Hülle 5 überzogene, innere Ausgangs-Mantel 4 und der äussere Ausgangs-Mantel 6 ineinandergesteckt.

5

Es bestehen jedoch auch andere Möglichkeiten für die Einbringung des Hüllenmaterials zwischen den inneren und äusseren Mänteln. Man kann zum Beispiel die kein Hüllenmaterial aufweisenden Mäntel 4 sowie 6  
10 ineinanderstecken und gleichzeitig und/oder nachher trockenes, pulverförmiges Hüllenmaterial zwischen die beiden Mäntel einbringen.

15

Vor oder nach dem Ineinanderstecken der Ausgangs-Mäntel 4 und 6 wird teilchenförmiges, calciniertes und gemahlenes Kernbildungsmaterial in den vom inneren Ausgangs-Mantel 4 umschlossenen Innenraum eingefüllt und dadurch der Ausgangs-Kern 3 gebildet. Der innere Hohlraum des inneren Ausgangs-Mantels 4 wird dann an beiden Enden verschlossen.

20

Jeder innere Ausgangs-Mantel 4 hat zum Beispiel einen Aussendurchmesser vom 5 mm bis 10 mm. Der Innendurchmesser jedes inneren Ausgangs-Mantels und der mit diesem Innendurchmesser identischen Durchmesser des Ausgangs-Kerns 3 beträgt  
25 zum Beispiel 50% bis 80% des Aussendurchmessers des inneren Ausgangs-Mantels 4. Die radial gemessene Dicke der Hülle 5 ist deutlich kleiner als die entsprechend gemessene Dicke des inneren Ausgangs-Mantels 4.

30

Jedes längliche, zylindrische Werkstück 1 wird beispielsweise durch Ziehen und/oder Pressen zu dem in der Fig. 2 ersichtlichen, im Querschnitt die Form eines regelmässigen Sechsecks aufweisenden, ebenfalls mit 1 bezeichneten Werkstück umgeformt. Diese Umformung erfolgt  
35 vorzugsweise durch Kaltverformen, d.h. bei normaler

Raumtemperatur. Das Werkstück 1 wird bei dieser Umformung länger sowie dünner und ist dann stab- und oder drahtförmig.

Ferner wird ein in der Fig. 3 ersichtlicher Ausgangs-Bündel-Mantel 8 hergestellt, zum Beispiel von einem längeren Rohr abgeschnitten. Der Mantel 8 besteht zum Beispiel aus reinem Silber oder einem anderen, in der Einleitung genannten Mantelbildungsmaterial. Der Ausgangs-Bündel-Mantel 8 ist zum Beispiel hohlzylindrisch.

Nun werden im Querschnitt sechseckförmige Werkstücke 1 in den Ausgangs-Bündel-Mantel 8 gesteckt, so dass sie ein vom letzteren zusammengehaltenes Werkstück-Bündel 11 bilden. Die Werkstücke liegen mit ihren Flächen paarweise aneinander an und bilden zusammen eine „dichte Packung“, welche den Innenraum des Ausgangs-Bündel-Mantels 8 möglichst weitgehend ausfüllt. der Ausgangs-Bündel-Mantel 8 kann zum Beispiel 9 oder 19 oder 37 oder eine noch grössere, eine „dichte Packung“ ermöglichende Anzahl Werkstücke 1 enthalten. Die Abmessungen der Werkstücke 1 und des Ausgangs-Bündel-Mantels 8 sind zum Beispiel derart aufeinander abgestimmt, dass das „dicht gepackte“ Werkstück-Bündel derart in den Mantel 8 hineinpasst, dass einige um die Achse des Bündels 11 herum verteilte, Ecken eines dieses einhüllenden, regelmässigen Hüll-Vielecks bildende Werkstücke fest oder mit höchstens kleinem Spiel an der zylindrischen Innenfläche des Ausgangs-Bündel-Mantels 8 anliegen. Das Werkstück-Bündel 11 bildet dann zusammen mit dem Ausgangs-Bündel-Mantel 8 einen mit 21 bezeichneten Ausgangs-Leiter. Der Durchmesser oder - genauer gesagt - Aussendurchmesser des Ausgangs-Leiters beträgt vorzugsweise mindestens 20 mm und zum Beispiel 40 mm bis 120 mm.

Der Ausgangs-Leiter 21 und die in diesem vorhandenen Kerne 3, Mäntel 4, 6 und Hüllen 5 werden nun in mehreren

Schritten umgeformt, d.h. verlängert. Dabei wird die Querschnittsfläche des Leiters sukzessive verkleinert, wobei die in der Fig. 3 ersichtlichen, im Ausgangs-Bündel-Mantel 8 vorhandenen, leeren, d.h. nur Luft enthaltenden Innenräume verschwinden.

Der eine zylindrische Aussenfläche aufweisende Ausgangs-Leiter 21 wird zum Beispiel zuerst durch Strangpressen und/oder Hämmern und/oder Ziehen zu einem drahtförmigen, d.h. im Querschnitt immer noch ungefähr oder genau kreisförmigen Zwischen-Leiter umgeformt. Dieser Zwischen-Leiter wird eventuell noch um seine Längsachse verdreht, so dass die ursprünglich durch die Werkstücke 1 gebildeten Leiterteile und deren Kerne verdrillt werden. Der gerade, zueinander parallele oder verdrillte Kerne aufweisende Zwischen-Leiter wird nun in mehreren Walzdurchgängen gewalzt und zu einem länglichen, bandförmigen Leiter umgeformt. Die zuerst durch Strangpressen erfolgende Umformung des Ausgangs-Leiters 1 erfolgt dann zum Beispiel durch Warmverformung, wobei die Temperatur beim Warmverformen deutlich weniger als  $800^{\circ}\text{C}$  beträgt. Die restlichen Umformungsschritte können dann zum Beispiel durch Kaltverformungen, d.h. bei normaler Raumtemperatur erfolgen. Eventuell kann man jedoch den Leiter mindestens beim letzten Walzdurchgang oder bei den letzten Walzdurchgängen oder sogar bei allen Walzdurchgängen durch Warmverformen bei einer zum Beispiel  $500^{\circ}\text{C}$  bis  $800^{\circ}\text{C}$  betragenden Temperatur umformen.

Die metallischen Mäntel 4, 6, 8 sind duktil und werden beim Umformen des Leiters plastisch verformt. Das Kernmaterial besteht mindestens ursprünglich aus einzelnen Teilchen, die beim Umformen des Leiters sowohl gegeneinander verschoben als auch einzeln mehr oder weniger plastisch verformt, umstrukturiert und texturiert werden. Das in den Hüllen 5 enthaltene, metallische Material wird beim Umformen

des Leiters plastisch verformt. Die Metalloxid-Teilchen, d.h. Bariumzirkonat-Teilchen der Hüllen 5 werden beim Umformen des Leiters vor allem gegeneinander verschoben und eventuell auch noch einzeln plastisch verformt. Im übrigen werden die in den Kernen und/oder die in den Hüllen vorhandenen Keramik-Teilchen bzw. Oxid-Teilchen beim Umformen und den anschliessend noch näher beschriebenen Wärmebehandlungen durch den Druck und/oder die Wärme eventuell mehr oder weniger fest miteinander verbunden, beispielsweise gewissermassen versintert.

Der Leiter wird zwischen aufeinanderfolgenden Umformschritten und/oder nach der Beendigung der Umformung mindestens einer Wärmebehandlung - d.h. Reaktionsglühung - in Sauerstoff enthaltender Umgebung unterzogen. Dabei wird insbesondere zwischen den vorletzten und dem letzten Walzdurchgang eine solche Wärmebehandlung durchgeführt. Vorzugsweise findet jedoch bereits vor dem vorletzten Walzdurchgang sowie nach dem letzten Walzdurchgang noch mindestens je eine Wärmebehandlung statt. Der Leiter wird bei einer solchen Wärmebehandlung - d.h. bei einer Reaktionsglühung - auf eine Temperatur von mindestens 790° C, besser mindestens 800° C und zum Beispiel 830° C bis 840° C erhitzt.

25

Bei diesen Wärmebehandlungen wird das Material der Kerne des Leiters in an sich bekannter Weise mindestens zu einem grossen Teil und praktisch vollständig in die Phase Bi(2223) umgewandelt. Bei den Wärmebehandlungen findet auch ein Gasaustausch, insbesondere ein Sauerstoffaustausch statt, beim welchem die Kerne durch die mindestens zum Teil aus Silber bestehenden Mäntel und durch die Hüllen hindurch Gas, insbesondere Sauerstoff abgeben und/oder aufnehmen.

30

Der Ausgangs-Kern 3, die Ausgangs-Mäntel 4, 6 und Ausgangs-Hülle 5 der ursprünglich zylindrischen Werkstücke 1 werden bei der Umformung der letzteren in sechseckförmige Werkstücke und bei der anschliessenden Umformung des Ausgangs-Leiters 21 zum Beispiel mindestens 10-mal verlängert. Die Querschnittsflächen der Werkstücke 1 werden dabei um einen Faktor verkleinert, der ungefähr gleich dem Quadrat des Verlängerungsfaktors ist.

Der durch das beschriebene Verfahren hergestellte, in der Fig. 4 ersichtliche, fertige, längliche Leiter ist gleich wie der in der Fig. 3 gezeichnete Ausgangs-Leiter mit 21 bezeichnet. Ferner sind auch die Kerne, inneren Mäntel, Hüllen, äusseren Mäntel sowie der Bündel-Mantel des fertigen Leiters in der Fig. 4 mit den gleichen Nummern bezeichnet wie die entsprechenden Ausgangs-Teile in der Fig. 3.

Der in der Fig. 4 ersichtliche, fertige Leiter 21 ist bandförmig, im Querschnitt ungefähr rechteckförmig und hat zwei einander abgewandte, breitere, im wesentlichen ebene sowie zueinander parallele Flächen 21a und zwei einander abgewandte schmälere eventuell ebenfalls mindestens zum Teil ebene und/oder mindestens zum Teil konvex gebogene Flächen 21b. Die aus den Ausgangs-Kernen 3 entstandenen Kerne 3 des fertigen Leiters sind bei ausreichend tiefen Temperaturen supraleitend. Jeder Kern 3 des fertigen Leiters ist im Querschnitt von einem elektrisch leitenden Mantel 4 umschlossen. Jeder Mantel 4 des fertigen Leiters ist im Querschnitt von einer elektrisch isolierenden, sauerstoffdurchlässigen, zum grössten Teil aus Bariumzirkonat bestehenden Hülle 5 umhüllt. Die äusseren Mäntel 6 und der Bündel-Mantel 8 wurden bei den verschiedenen Umformungsschritten zumindest weitgehend derart miteinander verbunden, dass sie beim fertigen Leiter praktisch zusammenhängen und eine in der Fig. 4 mit 29 bezeichnete,



elektrisch leitende Matrix bilden. Die Umrisse der äusseren  
Mäntel 6 sind in der Fig. 4 daher nur mit strichpunktierten  
Linien angedeutet. Die Kerne 3 sind in der Fig. 4 schematisch  
als Rechtecke gezeichnet, deren breitere Seiten parallel zu  
den breiteren Flächen 21a des bandförmigen Leiters 21 sind.  
Es ist jedoch anzumerken, dass die Kerne 3 in Wirklichkeit in  
einer Endansicht und im Querschnitt unregelmässigere, von  
Rechtecken abweichende Formen haben. Entsprechendes gilt für  
die Mäntel 4 sowie 6 und die Hüllen 5.

Die Breite, d.h. die grössere, parallel zu den ebenen  
Abschnitten der breiteren Flächen 21a gemessene  
Querschnittsabmessung des fertigen Leiters 21 beträgt  
vorzugsweise mindestens 1 mm und zum Beispiel 2 mm bis 10 mm.  
Die rechtwinklig zur Breite gemessene Dicke des Leiters 21  
beträgt vorzugsweise höchstens 30% sowie zum Beispiel  
ungefähr 5% bis 20% der Breite zum Beispiel 0,1 mm bis  
0,5 mm.

Die Breiten, d.h. die parallel zu den breiteren Flächen  
21a des fertigen Leiters 21 gemessenen, grösseren  
Querschnittsabmessungen der Kerne 3 betragen zum Beispiel  
ungefähr 30  $\mu\text{m}$  bis 150  $\mu\text{m}$ . Die Dicken, d.h. die rechtwinklig  
zu den Flächen 21 gemessenen, kleineren Querschnittsab-  
messungen der Kerne liegen zum Beispiel im Bereich von 5  $\mu\text{m}$   
bis 20  $\mu\text{m}$ . Die inneren Mäntel 24 haben zum Beispiel Dicken  
von einigen Mikrometern. Die Dicken der isolierenden Hüllen  
liegen zum Beispiel im Bereich von 0,1  $\mu\text{m}$  bis 2  $\mu\text{m}$ .

Untersuchungen haben gezeigt, dass die aus Bariumzirkonat  
und Silber bestehenden Hüllen 5 - im Gegensatz zu den aus der  
WO 96/28 853 A bekannten, ursprünglich aus Nickel bestehenden  
und dann oxidierten Hüllen - während den Wärmebehandlungen  
und des übrigen Herstellungsverfahrens keinerlei ungünstige  
Auswirkungen auf die Supraleitungs-Eigenschaften der Kerne



haben. Es wurde insbesondere festgestellt, dass die Sprungtemperatur bzw. kritische Temperatur der Kerne durch die erfindungsgemässen Hüllen gegenüber Leitern ohne solche Hüllen nicht erniedrigt wird. Desgleichen haben

5 mikroskopische Untersuchungen an Schnitten durch erfindungsgemässe Leiter gezeigt, dass die Hüllen 5 die inneren Mäntel 4 und damit auch die Kerne 3 im Querschnitt über die ganze Länge des Leiters mindestens annähernd lückenlos und vollständig umschliessen.

10

Der in der Fig. 5 ersichtliche, längliche, bandförmige Leiter besitzt mehrere, bei der Verwendung des Leiters supraleitende Kerne 33. Jeder Kern 33 ist im Querschnitt von einem elektrisch leitenden Mantel 34 umschlossen, der im

15 Querschnitt seinerseits von einer elektrisch isolierenden Hülle 35 umhüllt ist. Der Leiter 31 besitzt ferner einen Bündel-Mantel 38, der das Bündel der Kerne 33 und der diesen zugeordneten Mäntel 34 sowie Hüllen umschliesst. Der Leiter 31 besitzt keine den äusseren Mänteln 6 des Leiters 21

20 entsprechenden, äusseren Mäntel, so dass beim Leiter 31 verschiedene Kernen 33 zugeordnete Hüllen 35 aneinander anstossen.

25

Die Leiter und das Verfahren für ihre Herstellung können noch auf andere Arten geändert werden. Man kann zum Beispiel die Hüllen aus einem Hüllenmaterial bilden, das kein Metall aufweist und ausschliesslich aus einem Metalloxid oder aus einer Mischung von Metalloxiden besteht. Ferner kann man beim Umformen eines Ausgangs-Leiters zu einem fertigen Leiter das

30 Walzen durch Ziehen ersetzen, so dass der fertige Leiter, rundlich und im Querschnitt zum Beispiel ungefähr oder genau kreisförmig ist oder zum Beispiel ungefähr ein regelmässiges Sechseck bildet.

Es wird nochmals auf die bereits zitierte WO 96/28 853 A verwiesen, deren Inhalt hiermit in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen wird, soweit sich keine Widersprüche ergeben.



## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Leiters  
(21, 31) mit mindestens zwei länglichen, supraleitenden  
5 Kernen (3, 33), von denen jeder im Querschnitt von mindestens  
einem Mantel (4, 6, 34) und von einer Hülle (5, 35)  
umschlossen wird, wobei jeder Mantel (4, 6, 34) mindestens  
ein metallisches Material aufweist und im wesentlichen  
elektrisch leitend ist und wobei die Kerne (3, 33), Mäntel 4,  
10 6, 34) und Hüllen (5, 35) gemeinsam durch Umformen verlängert  
und gemeinsam mindestens einer Wärmebehandlung in  
sauerstoffhaltiger Umgebung unterzogen werden, dadurch  
gekennzeichnet, dass die Hüllen (5, 35) aus einem  
Hüllenmaterial gebildet werden, das schon vor der  
15 Wärmebehandlung mindestens ein Metalloxid aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
dass das zur Bildung der Hüllen (5) verwendete Hüllenmaterial  
als Metalloxid ein Titanat und/oder Zirkonat und/oder Hafniat  
20 und/oder Magnesiumoxid und/oder Zirkoniumoxid und/oder  
Hafniumoxid und/oder Wismuthoxid und/oder Thalliumoxid  
und/oder Yttriumoxid enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch  
25 gekennzeichnet, dass das zur Bildung der Hüllen (5)  
verwendete Hüllenmaterial als Oxid Bariumzirkonat ( $\text{BaZrO}_3$ )  
und/oder Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_3$ ) und/oder das Zirkoniumoxid  
 $\text{ZrO}_2$  enthält.

30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
gekennzeichnet, dass jeder Mantel (4, 6, 34) Silber und/oder  
eine Silberlegierung aufweist und dass der bzw. ein Mantel  
(4, 6, 34) zwischen dem Kern (3, 33) und der Hülle (5, 35)  
und/oder um die letztere herum angeordnet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das bzw. jedes im Hüllenmaterial enthaltene Metalloxid bei der Bildung der Hüllen (5, 35) teilchenförmig ist, wobei das bzw. jedes teilchenförmige Metalloxid vorzugsweise aus Teilchen mit einer Teilchengrösse von höchstens 2  $\mu\text{m}$  gebildet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das bzw. jedes Metalloxid bei der Bildung des Hüllenmaterials mit teilchenförmigem, metallischem Material vermischt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das zur Bildung des Hüllenmaterials dienende, metallische Material Silber aufweist und zum Beispiel aus reinem Silber und/oder aus einer Silberlegierung besteht und dass der Silberanteil des aus mindestens einem Metalloxid sowie metallischem Material bestehenden Gemisches und/oder der Hüllen (5, 35) des fertigen Leiters höchstens 60 Gew.% beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass beim Vermischen des bzw. jedes Metalloxids mit einem metallischen Material ein Gemisch gebildet wird, das höchstens 60 Gew.% metallisches Material enthält.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass jeder Kern (3, 33) mindestens beim fertigen Leiter keramisches Material aufweist.

10. Elektrischer Leiter mit mindestens zwei länglichen, supraleitenden Kernen (3, 33), dadurch gekennzeichnet, dass er durch das Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellt ist.

## ZUSAMMENFASSUNG

Zur Herstellung des elektrischen Leiters (21) werden  
5 Werkstücke gebildet, von denen jedes einen Kern (3), einen  
diesen umschliessenden, elektrisch leitenden Mantel (4) und  
eine diesen umhüllende Hülle (5) aufweist, die mindestens zum  
Teil aus mindestens einem Metalloxid, beispielsweise  
Bariumzirkonat ( $\text{BaZrO}_3$ ), besteht. Die Werkstücke werden zu  
10 einem Bündel verbunden und gemeinsam durch plastisches  
Verformen verlängert und mindestens einer Wärmebehandlung in  
sauerstoffhaltiger Umgebung unterzogen. Bei der  
Wärmebehandlung bzw. den Wärmebehandlungen wird das die Kerne  
(3) bildende Material in eine supraleitende Phase  
15 umgewandelt, ohne dass die Supraleitungs-Eigenschaften der  
Kerne (3) durch das Hüllenmaterial verschlechtert werden. Die  
Hüllen (5) sind elektrisch isolierend. Wenn aus dem Leiter  
(21) zum Beispiel eine Wicklung gebildet und Wechselstrom  
durch diese geleitet wird, wirken die elektrisch isolierenden  
20 Hüllen (5) der Bildung von Wirbelströmen entgegen.

(Fig. 4)

Fig. 1

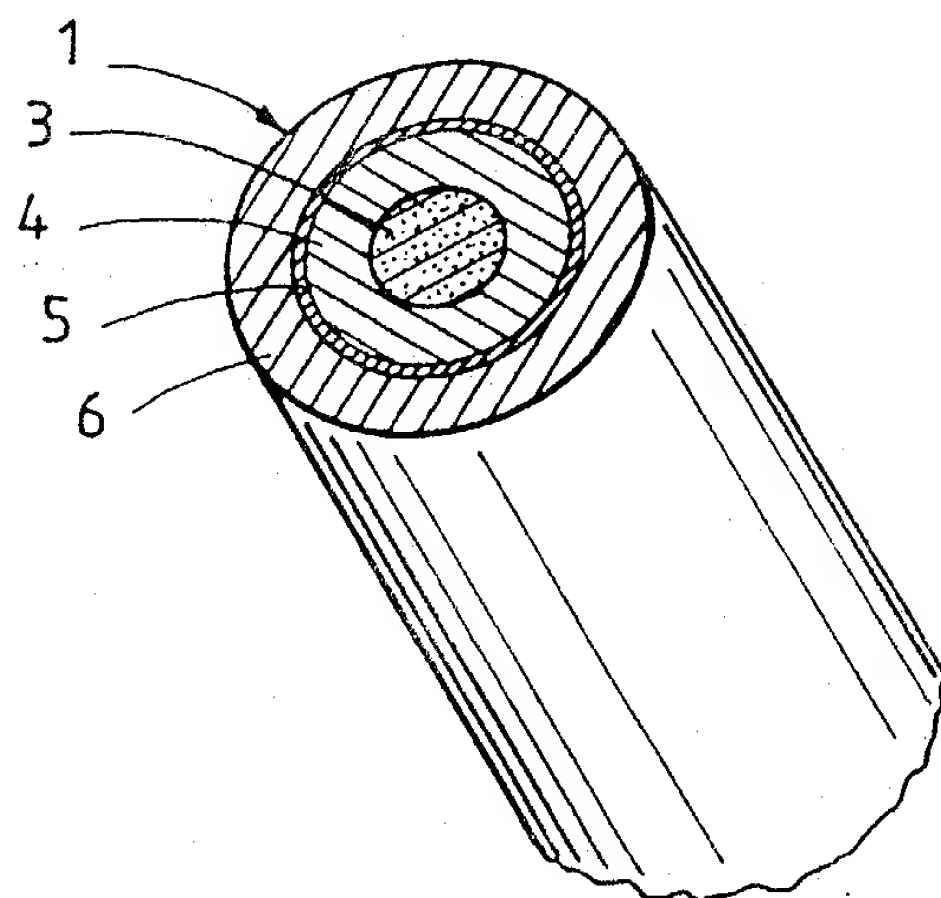


Fig. 2

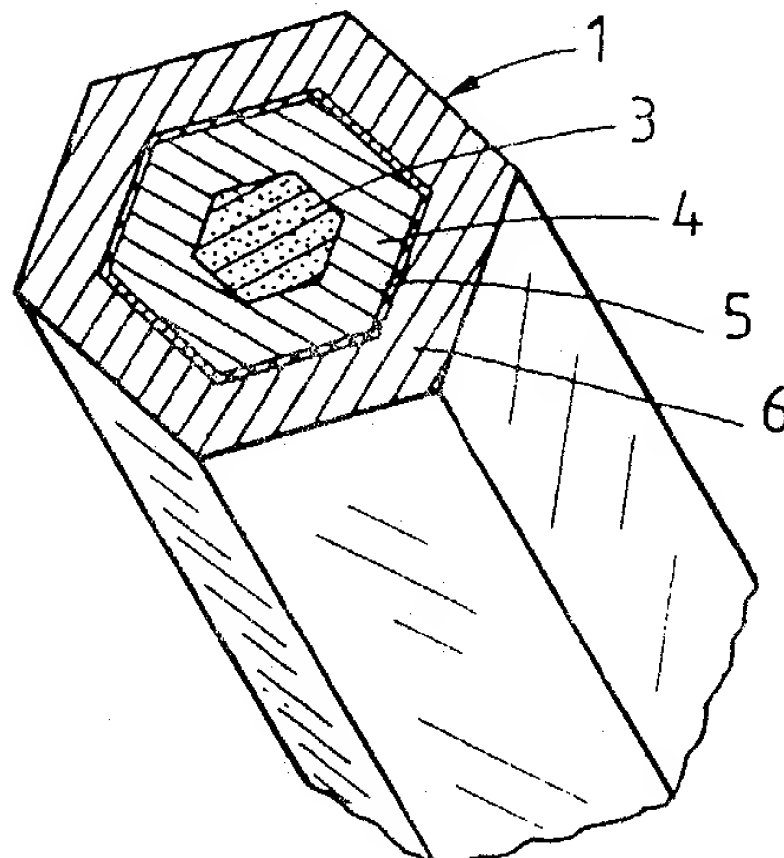


Fig. 3

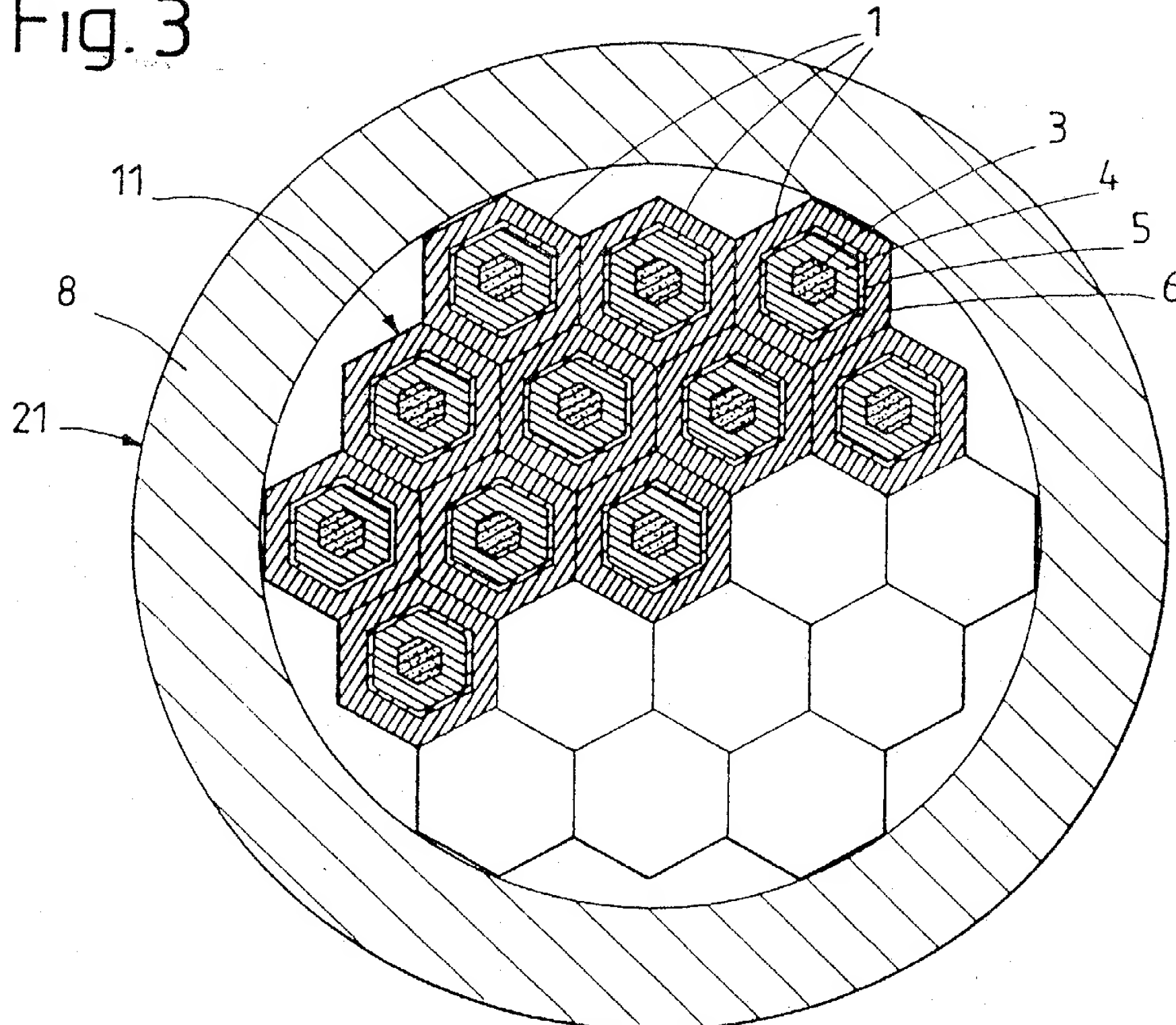


Fig. 4

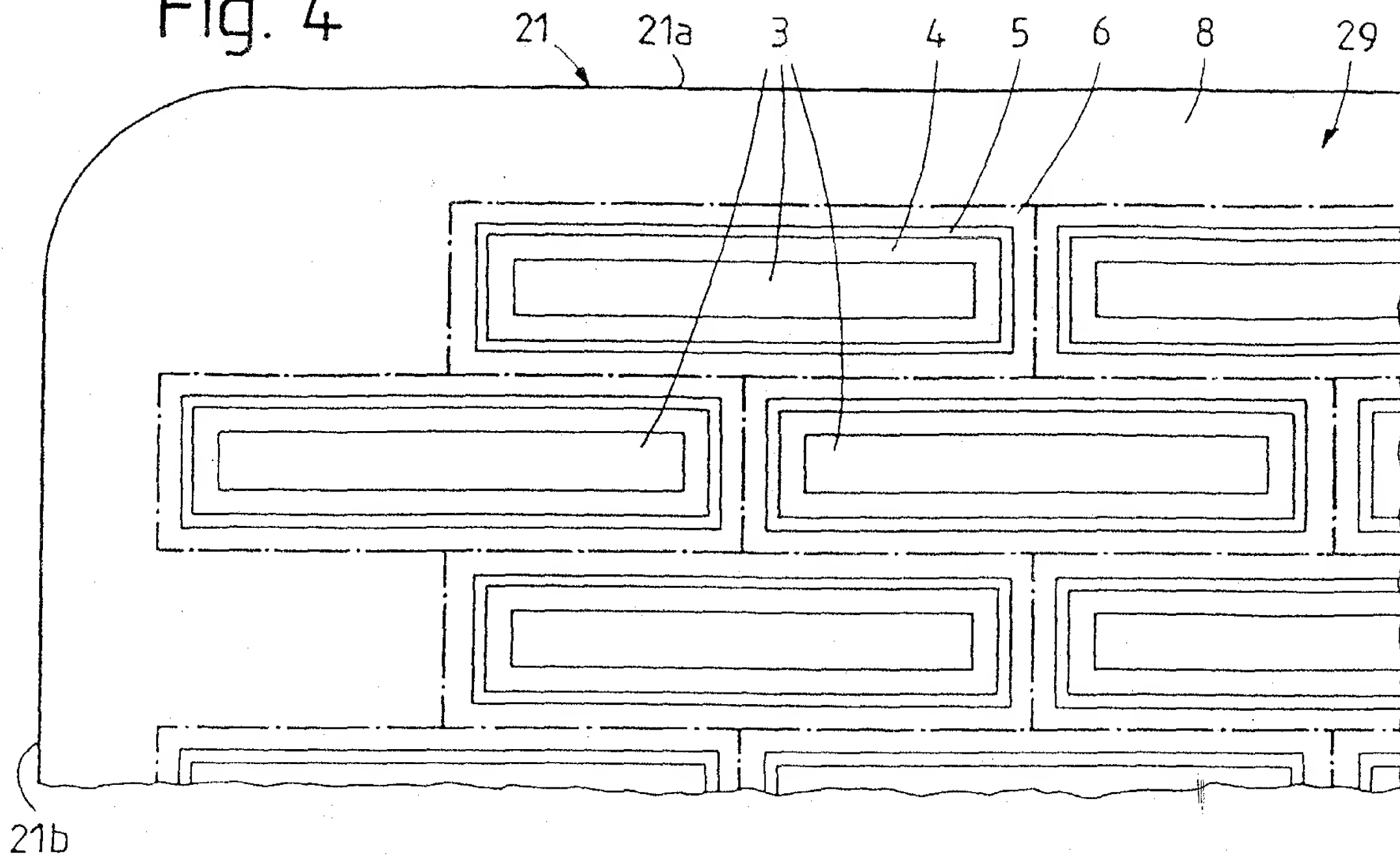


Fig. 5

